

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



ÇEŞİTLİ DERİN ÖTEKTİK SIVILARDA ELEKTROKİMYASAL ANALİZ
YÖNTEMİ İLE KATKI KİMYASALLARININ ETKİSİNİN ÇİNKO VE NİKEL
METALLERİ İÇİN İNCELENMESİ

Mücahit OFLAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ
UYGULAMALARI ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR

TUNCELİ-2023

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ DERİN ÖTEKTİK SIVILARDA ELEKTROKİMYASAL ANALİZ
YÖNTEMİ İLE KATKI KİMYASALLARININ ETKİSİNİN ÇİNKO VE NİKEL
METALLERİ İÇİN İNCELENMESİ**

Mücahit OFLAZ
210090005

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ
UYGULAMALARI ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR

TUNCELİ-2023

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ DERİN ÖTEKTİK SIVILARDA ELEKTROKİMYASAL ANALİZ
YÖNTEMİ İLE KATKI KİMYASALLARININ ETKİSİNİN ÇİNKO VE NİKEL
METALLERİ İÇİN İNCELENMESİ**

**Mücahit OFLAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ
UYGULAMALARI ANALİZ DALI**

Bu tez 12/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza

İmza

İmza

Prof. Dr. Habibe ÖZMEN
(Fırat Üniversitesi)
BAŞKAN

Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR
(Munzur Üniversitesi)
DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Berna KOÇAK
(Munzur Üniversitesi)
ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Stratejik Hammaddeler ve İleri Teknoloji Uygulamaları Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Doç. Dr. Murat KORUNUR
Enstitü Müdürü

Tezin hazırlanmasında danışman tarafından yürütülmekte olan Tübitak proje verilerinden faydalanılmıştır.

Proje No: 120Z733

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı "Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu"ndaki hükümlere tabidir.

12.01.2023

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İmza
Mücahit OFLAZ

Danışman Ünvanı,
Adı SOYADI
Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince, bilgi ve önerileri ile çalışmalarına ışık tutan ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR'e tüm yardımları için teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince bilgisini, desteğini ve önerilerini hiç esirgemedi her koşulda yardımcı olmaya çalışan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Naim ASLAN'a, tez çalışmalarım numune karakterizasyonlarında yardımını ve desteğini esirgemeyen Öğr. Gör. Tarık BAYDAR'a, laboratuvar çalışmalarında yardımını esirgemeyen değerli ev arkadaşım Hacı Mehmet AYDOĞDU'ya, kuzenim Burak Nail TAŞKIN'a ve değerli dostum Ferzan FİDAN'a, bu zorlu süreçte bana her zaman destek olan sevgili meslektaşım ve hayat arkadaşım İrem ÖZPINAR'a ve ayrıca maddi manevi desteğini esirgemeyen başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mücahit OFLAZ

TUNCELİ-2023

İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANAMESİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	X
RESİMLER LİSTESİ	XI
SEMBOLLER LİSTESİ	XII
KISALTMALAR LİSTESİ	XIII
ÖZET	XV
ABSTRACT	XVI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Elektrokimyasal Kaplama.....	2
1.1.1. Faraday yasası	4
1.2. İyonik Sıvılar	5
1.2.1. İyonik sıvıların fiziksel özellikleri.....	6
1.2.1.1. Erime noktası (T_m).....	7
1.2.1.2. Viskosite (η)	8
1.2.1.3. İletkenlik (σ).....	9
1.2.2. İyonik sıvıların sentezi.....	9
1.2.3. İyonik sıvıların elektrokimyasal kaplanması	11
1.3. Derin Ötektik Sıvılar (DES)	12
1.3.1. Derin ötektik sıvıların fiziksel özellikleri.....	13
1.3.1.1. Derin ötektik sıvıların faz davranışı	14
1.3.1.2. Derin ötektik sıvıların yoğunluğu, viskozitesi ve iletkenliği.....	15
1.3.1.3. Hole teorisi	16
1.3.2. Derin ötektik sıvıların elektrodpozisyonu.....	18
1.3.2.1. Çinko kaplama.....	18
1.3.2.2. Nikel kaplama.....	19
1.4. Metallerin Elektrokimyasal Kaplamasında Katkı Maddelerinin Rolü	20
1.4.1. Katkı maddelerinin katodik birikim üzerine etkileri	22
1.4.1.1. Katodik birikimde tanelerin düzenlenmesi	22
1.4.1.2. Katodun polarizasyonu	23
1.4.1.3. Katmana katkı maddelerinin dahil edilmesi	24

1.4.1.4. Katmandaki kristallerin yöneliminin değişmesi	25
1.4.2. Düzleştirme ve parlatma	26
1.4.2.1. Düzleştirme.....	26
1.4.2.2. Parlatma	27
1.5. Elektrokristalizasyon	28
1.5.1. Elektriksel çift katman.....	30
1.5.1.1. Elektriksel çift tabaka modelleri.....	30
1.5.2. Konsantrasyon profili katmanı	32
1.6. Metal Fazın Oluşumu	33
1.6.1. Çekirdeklenme.....	33
1.6.2. Büyüme.....	33
1.7.Elektrokimyasal Analiz Yöntemi ile Çözeltilerin Potansiyel Davranışlarının İncelenmesi	34
1.7.1. Dönüşümlü voltametri tekniği (CV).....	34
1.7.2. Kronoamperometri tekniği (CA)	35
1.8. Bu Tezin Amacı.....	36
2. MATERYAL VE METOT	39
2.1. Kullanılan Kimyasallar.....	39
2.2. Kullanılan Cihazlar ve Teknikler	40
2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS).....	40
2.2.2. X-ışını difraktometresi (XRD).....	41
2.2.3. Potansiyostat.....	41
2.2.4. Doğru akım (DC) güç kaynağı	42
2.2.5. Optik mikroskop	43
2.2.6. Kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı	44
2.2.7. Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı	45
2.2.8. pH metre cihazı.....	46
2.2.9. Kullanılan Diğer Cihazlar.....	47
2.3. Derin Ötektik Sıvıların (DES) Hazırlanışı.....	47
2.4. Elektrot Hazırlama.....	50
2.5. Elektrokimyasal Kaplama İşlemi.....	53
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	55
3.1. Derin Ötektik Sıvıların (DES) Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	55
3.1.1. İletkenlik ölçümleri	55
3.1.2. pH ölçümleri.....	56
3.2. Derin Ötektik Sıvıların (DES) Potansiyel Davranışlarının İncelenmesi	58
3.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV) analiz sonuçları.....	59

3.2.1.1. Çinko kaplamaların dönüşümlü voltametri (CV) analiz sonuçları.....	60
3.2.1.2. Nikel kaplamaların dönüşümlü voltametri (CV) analiz sonuçları.....	63
3.2.2. Kronoamperometri (CA) analiz sonuçları	68
3.2.2.1. Çinko kaplamaların kronoamperometri (CA) analiz sonuçları	68
3.2.2.2. Nikel kaplamaların kronoamperometri (CA) analiz sonuçları	73
3.3. Elektrokimyasal Kaplama İşlemi Sonuçları	83
3.4. Kaplamaların Kalınlık ve Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Sonuçları	99
3.4.1. Çinko kaplamaların kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları	100
3.4.2. Nikel kaplamaların kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları	104
3.5. Kaplamaların Sertlik Sonuçları	108
3.6. Kaplamaların SEM-EDS Analizleri	109
3.6.1. Çinko kaplamaların SEM-EDS analiz sonuçları	110
3.6.2. Nikel kaplamaların SEM-EDS analizi sonuçları	115
3.7. X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi Sonuçları	121
3.7.1. Çinko kaplamaların XRD analizi sonuçları	121
3.7.2. Nikel kaplamaların XRD analizi sonuçları	124
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	128
5. KAYNAKÇALAR	131
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Elektrokimyasal kaplama işleminin şematik görünümü	3
Şekil 1.2. 1-alkil 3-metilimidazoliyum bromür	5
Şekil 1.3. İyonik sıvıların sentezinde yaygın olarak kullanılan anyonlar ve katyonlar.....	10
Şekil 1.4. İyonik sıvı sentez yöntemleri	11
Şekil 1.5. İki bileşenli bir faz diyagramında ötektik bir noktanın şematik gösterimi (Alesary, 2017).....	15
Şekil 1.6. Hole teorisinin şematik gösterimi	17
Şekil 1.7. Elektrot yüzeyinin yüksek noktalarında meydana gelen organik maddelerin adsorbsiyonu.....	26
Şekil 1.8. Elektrot yüzeyinde meydana gelen metal elektrokristalizasyonunu gösteren basitleştirilmiş diyagram.....	29
Şekil 1.9. Helmholtz ve Gouy-Chapman modelleri	31
Şekil 1.10. (a) İç ve dış Helmholtz düzlemleri (b) Elektriksel çift tabaka potansiyel değişim	32
Şekil 1.11. Çekirdeklenme ve büyümenin şematik gösterimi I) Erişim II) Çekirdeklenme bölgesi III) Bölgeye bağlanma IV) Dimerin difüzyonu V) Bölgeden ayrılma VI) Alt katmana difüzyon VII) İkinci katmana bağlanma ve çekirdeklenme VIII) Kenar boyunca difüzyon.....	34
Şekil 1.12. A. Dönüşümlü voltametri yönteminde potansiyelin zamanla değişimi B. Dönüşümlü voltametriye ait voltamogram	35
Şekil 1.13. Kronoamperometrik çalışmalarda (a) Potansiyel-zaman dalga biçimi (b) Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi (c) Akım zaman değişimi	36
Şekil 2.1. Elektrokaplama hücresi	53
Şekil 3.1. T1 çözeltisi için dönüşümlü voltrametri tekniği kullanılarak Zn metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması	60
Şekil 3.2. T1P çözeltisi için dönüşümlü voltrametri tekniği kullanılarak Zn metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması	61
Şekil 3.3. T1S çözeltisi için dönüşümlü voltrametri tekniği kullanılarak Zn metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması	62
Şekil 3.4. T1N çözeltisi için dönüşümlü voltrametri tekniği kullanılarak Zn metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması	63
Şekil 3.5. T2 çözeltisi için dönüşümlü voltrametri tekniği kullanılarak Ni metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması	64
Şekil 3.6. T2P çözeltisi için dönüşümlü voltrametri tekniği kullanılarak Ni metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması	65
Şekil 3.7. T2S çözeltisi için dönüşümlü voltrametri tekniği kullanılarak Ni metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması	66
Şekil 3.8. T2N çözeltisi için dönüşümlü voltrametri tekniği kullanılarak Ni metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması	67
Şekil 3.9. T1 çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak Zn indirgenmesinin araştırılması.....	68
Şekil 3.10. Zn iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,8V potansiyelinde)	69
Şekil 3.11. T1P çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak Zn indirgenmesinin araştırılması.....	70
Şekil 3.12. PHT katkılı Zn iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,8V potansiyelinde)	70

Şekil 3.13. T1S çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak Zn indirgenmesinin araştırılması.....	71
Şekil 3.14. SCT katkılı Zn iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,9V potansiyelinde)	72
Şekil 3.15. T1N çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak Zn indirgenmesinin araştırılması.....	72
Şekil 3.16. NH ₄ Cl katkılı Zn iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,9V potansiyelinde)	73
Şekil 3.17. T2 çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -0,54V değerinde Ni indirgenmesinin araştırılması.....	74
Şekil 3.18. T2 çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -1V değerinde Ni indirgenmesinin araştırılması.....	74
Şekil 3.19. Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,54V potansiyelinde).....	75
Şekil 3.20. Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü -1V potansiyelinde	75
Şekil 3.21. T2P çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -0,48V değerinde Ni indirgenmesinin araştırılması.....	76
Şekil 3.22. T2P çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -1V Ni indirgenmesinin araştırılması.....	76
Şekil 3.23. PHT katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,48V potansiyelinde)	77
Şekil 3.24. PHT katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-1V potansiyelinde)..	77
Şekil 3.25. T2S çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -0,49V değerinde Ni indirgenmesinin araştırılması.....	78
Şekil 3.26. T2S çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -1V değerinde indirgenmesinin araştırılması.....	79
Şekil 3.27. SCT katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,49V potansiyelinde)	79
Şekil 3.28. SCT katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-1V potansiyelinde)..	80
Şekil 3.29. T2N çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -0,5V değerinde Ni indirgenmesinin araştırılması.....	81
Şekil 3.30. T2N çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -0,93V değeri ile Ni indirgenmesinin araştırılması.....	81
Şekil 3.31. NH ₄ katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,5V potansiyelinde)	82
Şekil 3.32. NH ₄ katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,93V potansiyelinde)	82
Şekil 3.33. T1 kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen çinko kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (10X büyütme).....	85
Şekil 3.34. T1P kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen çinko kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (20X büyütme).....	86
Şekil 3.35. T1S kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen çinko kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (20X büyütme).....	88
Şekil 3.36. T1N kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen nikel kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (20X büyütme).....	89
Şekil 3.37. T1N kodlu çözelti içerisinde tekrarlanan çinko kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (20X büyütme).....	90
Şekil 3.38. T2 kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen nikel kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (a) 10X (b) 50X büyütme	92
Şekil 3.39. T2P kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen nikel kaplamanın 20X büyütmede optik mikroskop görüntüsü (a) yanma bölgesi (b) homojen kaplama bölgesi	93

Şekil 3.40. T2P kodlu çözelti içerisinde tekrarlanan nikel kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (10X büyütme).....	94
Şekil 3.41. T2S kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen nikel kaplamanın 10X büyütmede optik mikroskop görüntüsü (a) yanma bölgesi (b) kaplama bölgesi	96
Şekil 3.42. T2S kodlu çözelti içerisinde tekrarlanan nikel kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (a) 10X (b) 50X büyütmede	97
Şekil 3.43. T2N kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen nikel kaplamanın 10X büyütmede optik mikroskop görüntüsü	98
Şekil 3.44. T1 kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın kalınlık sonuçları	100
Şekil 3.45. T1 kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın pürüzlülük sonuçları	100
Şekil 3.46. T1P kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın kalınlık sonuçları	101
Şekil 3.47. T1P kodlu Çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın pürüzlülük sonuçları	101
Şekil 3.48. T1S kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın kalınlık sonuçları	102
Şekil 3.49. T1S kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın pürüzlülük sonuçları	102
Şekil 3.50. T1N kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın kalınlık sonuçları	103
Şekil 3.51. T1N kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın pürüzlülük sonuçları	103
Şekil 3.52. T2 kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın kalınlık sonuçları	104
Şekil 3.53. T2 kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın pürüzlülük sonuçları	104
Şekil 3.54. T2P kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın kalınlık sonuçları	105
Şekil 3.55. T2P kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın pürüzlülük sonuçları	105
Şekil 3.56. T2S kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın kalınlık sonuçları	106
Şekil 3.57. T2S kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın pürüzlülük sonuçları	106
Şekil 3.58. T2N kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın kalınlık sonuçları	107
Şekil 3.59. T2N kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın pürüzlülük sonuçları	107
Şekil 3.60. a) T1 b) T1P c) T1S d) T1N kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın SEM görüntüsü	110
Şekil 3.61. T1 çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS analizi sonuçları	111
Şekil 3.62. T1 çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS haritalama görüntüsü ...	111
Şekil 3.63. T1P çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS analizi sonuçları	112
Şekil 3.64. T1P çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS haritalama görüntüsü .	112
Şekil 3.65. T1S çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	113
Şekil 3.66. T1S çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS haritalama görüntüsü..	113
Şekil 3.67. T1N çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS analizi sonuçları	114
Şekil 3.68. T1N çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS haritalama görüntüsü	114
Şekil 3.69. a) T2 b) T2P c) T2S d) T2N kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın SEM görüntüsü	115
Şekil 3.70. T2 kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın SEM analizi ile tane boyutunun belirlenmesi.....	116
Şekil 3.71. T2 çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS analizi sonuçları	117
Şekil 3.72. T2 çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS haritalama görüntüsü	117
Şekil 3.73. T2P çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	118
Şekil 3.74. T2P çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS haritalama görüntüsü ..	118
Şekil 3.75. T2S çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS analizi sonuçları	119
Şekil 3.76. T2S çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS haritalama görüntüsü ..	119
Şekil 3.77. T2N çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS analizi sonuçları	120
Şekil 3.78. T2N çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS haritalama görüntüsü..	120
Şekil 3.79. T1 çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın XRD analizi sonuçları	122
Şekil 3.80. T1P çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın XRD analizi sonuçları	122
Şekil 3.81. T1S çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın XRD analizi sonuçları	123

Şekil 3.82. T1N çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın XRD analizi sonuçları	123
Şekil 3.83. T2 çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın XRD analizi sonuçları	124
Şekil 3.84. T2P çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın XRD analizi sonuçları	125
Şekil 3.85. T2S çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın XRD analizi sonuçları	125
Şekil 3.86. T2N çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın XRD analizi sonuçları	126



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Bazı iyonik sıvıların erime (T_m) ve camsı geçiş (T_g) sıcaklığı değerleri	7
Tablo 1.2. NaX katyonunun farklı anyonlar ve yarıçapları ile oluşturdukları bileşiklerin erime noktaları sunulmuştur	8
Tablo 1.3. İyonik sıvılarda elektrokimyasal kaplama işlemi için yaygın olarak kullanılan metaller	12
Tablo 1.4. Derin ötektik sıvıların sınıflandırılması için genel formülasyon.....	13
Tablo 1.5. Çeşitli DES türlerinin oda sıcaklığındaki fiziksel özellikleri	16
Tablo 1.6. Metallerin elektrokimyasal kaplamasında kullanılan katkı maddelerinin sınıflandırılması	22
Tablo 2.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar	39
Tablo 2.2. Derin ötektik sıvıların kimyasal bileşenleri ve üretim parametreleri	49
Tablo 3.1. Derin ötektik sıvıların iletkenlik ölçüm sonuçları	56
Tablo 3.2. Derin ötektik sıvıların pH ölçümü sonuçları	58
Tablo 3.3. Kaplamaların sertlik analizi sonuçları	109
Tablo 3.4. Çinko ve nikel kaplamaların Scherrer formülü kullanılarak belirlenen tane boyutu sonuçları.....	127

RESİMLER LİSTESİ

Resim 2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) cihazı.....	40
Resim 2.2. X-ışını difraktometresi (XRD).....	41
Resim 2.3. Potansiyostat cihazı.....	42
Resim 2.4. Doğru akım ‘Gwinstek’ kaplama cihazı	43
Resim 2.5. Optik mikroskop	44
Resim 2.6. Kalınlık ve pürüzlülük ölçüm cihazı.....	45
Resim 2.7. İletkenlik ölçüm cihazı.....	46
Resim 2.8. pH metre cihazı	47
Resim 2.9. Homojen olarak karıştırılmış T1, T1P, T1S ve T1N kodlu çözeltiler	50
Resim 2.10. Homojen olarak karıştırılmış T2, T2P, T2S ve T2N kodlu çözeltiler	50
Resim 2.11. Yumuşak çelik elektrot	51
Resim 2.12. Zımparalama ve temizlik işlemi sonrası	52
Resim 2.13. Bantlama işlemi sonrası	52
Resim 2.14. DC güç kaynağı kullanılarak yapılan nikel kaplama prosesi.....	54
Resim 3.1. T1 ve T2 kodlu çözeltiler için iletkenlik ölçümleri	55
Resim 3.2. T1 kodlu çözeltinin oda sıcaklığındaki pH ölçümü	57
Resim 3.3. Alüminyum Faraday kafesi içerisinde gerçekleşen dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri tekniklerinin uygulaması.....	59
Resim 3.4. T1 kodlu çözelti ile elde edilen çinko kaplamanın görüntüsü	84
Resim 3.5. T1P kodlu çözelti ile elde edilen çinko kaplamanın görüntüsü	86
Resim 3.6. T1S kodlu çözelti ile elde edilen çinko kaplamanın görüntüsü	87
Resim 3.7. T1N kodlu çözelti ile elde edilen çinko kaplamanın görüntüsü	88
Resim 3.8. T1N kodlu çözelti ile tekrarlanan çinko kaplamanın görüntüsü	90
Resim 3.9. T2 kodlu Çözelti ile elde edilen nikel kaplamanın görüntüsü	91
Resim 3.10. T2P kodlu çözelti ile elde edilen nikel kaplamanın görüntüsü	92
Resim 3.11. T2P kodlu çözelti ile tekrarlanan nikel kaplamanın görüntüsü	94
Resim 3.12. T2S kodlu çözelti ile elde edilen nikel kaplamanın görüntüsü	95
Resim 3.13. T2S kodlu çözelti ile tekrarlanan nikel kaplamanın görüntüsü	96
Resim 3.14. T2N kodlu çözelti ile elde edilen nikel kaplamanın görüntüsü	98

SEMBOLLER LİSTESİ

A	: Elektrotun yüzey alanı
C	: Ana çözeltideki depolizer konsantrasyonu
D	: Difüzyon katsayısı
D	: Ortalama kristalit boyutu
E	: Uygulanan potansiyel
F	: Faraday sabiti
I	: Akım
k	: Boltzman sabiti
k	: Scherrer sabiti
k_s	: Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti
M	: Molar kütle
n	: Aktarılan elektron sayısı
r	: Yarıçap
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_m	: Ergime sıcaklığı
t	: zaman
V	: Voltaj
W	: Kaplanan malzeme miktarı
π	: pi sayısı (3,14)
°C	: Santigrat sıcaklık birimi
η	: Viskosite
σ	: İletkenlik
γ	: Sıvı yüzey gerilimi
ΔT_f	: Sıcaklık değişim fraksiyonu
Ψ	: Elektrik potansiyeli
θ	: Kırınım açısı
β	: Maksimum tepe yüksekliğinin yarısının genişliği (FWHM değeri)
λ	: X ışınları dalga boyu

KISALTMALAR LİSTESİ

ABS	: Akrilonitril bütadien stiren
AC	: Alternatif akım
acac	: Asetilasetonat
AlCl₃	: Alüminyum klorür
BMIM	: 1 Bütıl 3 metilimidazolyum
CA	: Kronoamperometri
Cat⁺	: Katyon
Ch	: Kanal
ChCl	: Kolin klorür
C₄mimCl	: 1-bütıl 3- metilimidazolyum klorür
CrCl₃.6H₂O	: Krom klorür hekzahidrat
CV	: Dönüşümlü voltametri
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DBI	: 1,3 Dibenzilimidazolyum
DC	: Doğru akım
DES	: Derin ötektik sıvı
DHD	: Helmutz dış katmanı
DSC	: Diferansiyel tarama kalorimetresi
EDS	: Enerji dispersiv spektrum
EG	: Mono etilen glikol
en	: Etilendiamin
EPA	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Kurulu
HV	: Vickers mikrosertlik değeri
IHP	: İç Helmutz düzlemi
M	: Molarite
mL	: mililitre
mm	: milimetre
MOBMI	: 1,4 Metoksibütıl 3 metilimidazolyum
na	: Nikotinik asit
NH₄Cl	: Amonyum klorür

NiCl₂.6H₂O	: Nikel klorür heksahidrat
nm	: nanometre
OSHA	: İş Güvenliği ve Sağlığı İdaresi
PHT	: Potasyum hidrojen tartarat
PLA	: Poli laktik asit
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
REACH	: Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni, Kısıtlanması
SCT	: Sodyum sitrat tribazik
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T1	: ZnCl ₂ :EG (1:4)
T1P	: ZnCl ₂ :EG (1:4) + 0,01M PHT
T1S	: ZnCl ₂ :EG (1:4) + 0,05M SCT
T1N	: ZnCl ₂ :EG (1:4) + 1M NH ₄ Cl
T2	: ChCl:EG + 0,4M NiCl ₂ .6H ₂ O
T2P	: ChCl:EG + 0,4M NiCl ₂ .6H ₂ O + 0,01M PHT
T2S	: ChCl:EG + 0,4M NiCl ₂ .6H ₂ O + 0,05M SCT
T2N	: ChCl:EG + 0,4M NiCl ₂ .6H ₂ O + 1M NH ₄ Cl
X	: Lewis bazı
XRD	: X ışını difraktometresi
Y	: Halojenür
ZnCl₂	: Çinko klorür

ÖZET

Bu tez çalışmasında derin ötektik sıvı (DES) kullanılarak saf nikel ve çinko kaplamaları üretilmiş olup, üretilen saf kaplamalar katkı kimyasalı ile üretilen nikel ve çinko kaplamalar ile karşılaştırılarak fiziksel ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu tez çalışmasında temel amaç saf nikel ve çinko kaplamaların fiziksel ve morfolojik özelliklerini kaplama banyolarına eklenen katkı kimyasallarının pozitif etkisi ile iyileştirmektir. Tez çalışmasında kaplama işleminin gerçekleşeceği 50mL'lik beherler içerisinde iki ana DES hazırlanmıştır. Birincisi ikili bileşim komponent karışımı ile oluşturulan, molar olarak 1:4 karışımından meydana gelen $ZnCl_2:EG$ ve ikincisi üçlü komponent karışımı ile hazırlanan molar olarak 1:4:0,4 karışımından meydana gelen $ChCl:EG:NiCl_2 \cdot 6H_2O$ DES çözeltisidir. Üretilen DES'lerin içerisine potasyum hidrojen tartarat (PHT), sodyum sitrat tribazik (SCT) ve amonyum klorür (NH_4Cl) katkı maddeleri eklenerek toplamda sekiz adet DES üretilmiş olup üretilen DES'lerin iletkenlik ve pH gibi fiziksel özellikleri incelendi. Elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinde dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanıldı. Her iki teknikte de analizler üç elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenen DES çözeltilerini kullanarak yumuşak çelik üzerine çinko ve nikel kaplaması yapıldı. Elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülük ve kalınlık ölçümü, sertlik ölçümü, SEM-EDS analizi ve XRD analizleri yapıldı. Yapılan analizler sonrasında katkı maddeleri eklenerek yapılan kaplamaların katkı kimyasalı içermeyen sistemler sistemler ile karşılaştırması yapılarak incelendi. Yapılan analizler sonucunda elde edilen verilere göre NH_4Cl katkı kimyasalının kaplamanın sertliğini, kalınlığını ve pürüzlülüğü arttırdığı, tane yönelmelerini ve boyutunu değiştirdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak bu tez çalışmasında kullanılan tüm katkı maddelerinin kaplama özellikleri incelenerek kaplama yapısına avantaj ve dezavantaj sağlayan özellikleri verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal kaplama, derin ötektik sıvılar, dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA), amonyum klorür (NH_4), potasyum hidrojen tartarat (PHT), sodyum sitrat tribazik (SCT)

ABSTRACT

Investigation of the Effect of Additive Chemicals for Zinc and Nickel Metals by Electrochemical Analysis Method in Various Deep Eutectic Liquids

In this thesis, pure nickel and zinc coatings were produced using deep eutectic liquid (DES), and then the coatings were reworked in these baths by mixing different additive chemicals. Coatings produced with additive chemicals were compared with pure coatings, and their effects on physical and morphological properties were investigated. The primary purpose of this thesis is to improve the physical and morphological properties of pure nickel and zinc coatings with the positive effect of additive chemicals added to the coating baths. In the thesis study, two main deep eutectic liquids (DES) were prepared in 50mL beakers where the coating process would take place. The first is zinc chloride: ethylene glycol, which is formed with a mixture of binary components in a 1:4 molar ratio, respectively, and the second is choline chloride: ethylene glycol: nickel chloride Hexa hydrate DES solution, which is prepared with 1:4:0,4 in molar ratio, respectively. A total of eight DESs were produced by adding potassium hydrogen tartrate (PHT), sodium citrate tribasic (SCT), and ammonium chloride (NH_4Cl) additives into the produced DESs, and the physical properties of these DESs such as conductivity and pH were examined. Cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques were used to examine their electrochemical properties. Zinc and nickel plating were done on mild steel by using DES solutions, whose physical and electrochemical properties were examined. Surface roughness and thickness measurement, hardness measurement, SEM-EDS analysis, and XRD analysis of the obtained coatings were performed. After the analysis, the coatings made by adding additives were compared with the additive-free systems. As a result of the measurements and analyzes, it was determined that the NH_4Cl additive chemicals increased the hardness, thickness and roughness of the coating and changed the grain orientation and size. Consequently, the advantages and disadvantages of employed additives for the electrodeposition of zinc and nickel were examined, and the results were given.

Keywords: Electrochemical coating, deep eutectic liquids, cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), ammonium chloride (NH_4), potassium hydrogen tartrate (PHT), sodium citrate tribasic (SCT)

1. GİRİŞ

Günümüzde birçok alanda farklı türlerde kaplamalar yapılmaktadır. Yapılan farklı kaplama çalışmalarından altlık malzemeyi korozyona karşı koruma üzerine odaklanılmış çalışmaların payı yüksektir. Altlık malzeme olarak adlandırılan ana/hedef malzemeyi korozyona, aşınmaya, çizilmeye, oksidasyona, yüksek sıcaklıklara vb. etkilere karşı koruyabilmek için ise birçok kaplama yöntemi geliştirilmiştir. Bu kaplama yöntemlerine elektrokimyasal kaplama, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), sol-jel, termal sprey kaplamalar, lazer kaplamalar vb. örnek verilebilir.

Uygulanan kaplama yöntemleri malzemenin korozyon direncini ve yüzey morfolojik özelliklerini arttırırken çevreye ve insanlara da zararları olabilmektedir. Örneğin; kadmiyum ve krom tuzları içeren çözeltilerde yürütülen kaplamalar çok iyi korozyon ve yüzey dayanımına sahip olmasına rağmen kanserojen etkiye sahiptir. Kadmiyum ve krom tuzlarının yüksek asidik ve toksik etkiye sahip çözeltilerde kullanılması çevreye, insanlara aynı zamanda doğaya ciddi zararlar ile sonuçlanmaktadır. Bunun sonucunda Avrupa Birliği REACH (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması) düzenlemeleri ile Birleşmiş Devletler ve Japonya'nın etkisi altında olan OSHA (İş Güvenliği ve Sağlığı İdaresi) düzenlemeleri ve Birleşik Devletler tarafından yönetilen EPA (Birleşik Devletler Çevre Koruma Kurulu) düzenlemeleri gereğince kadmiyum tuzları içeren çözeltilerin askeri amaçlar dışında kullanılması uzun süre önce ve hegzaalant krom içeren çözeltilerin kullanımı ise son on yıl içinde kısıtlanmıştır. Mevcut kısıtlamalar sonucunda kadmiyum ve krom kaplamaları yapabilmek için bu metal tuzlarını çözebilecek daha güvenli ve Avrupa Birliği yeşil mütabakat çerçevesinde giren çözelti formülasyonları hazırlamanın yanında ayrıca mevcut güvenli yöntemler ile yeni alaşım kaplamaları geliştirme çalışmaları devam etmektedir. İyonik sıvılar ve derin ötektik sıvıların geniş elektriksel pencere aralığında bozulmadığının keşfedilmesi ile beraber farklı yeni çözeltiler geleneksel kaplama çözeltilerinde mevcut olan zararlı etkiler azaltılması amacı ile metal alaşımı ve kaplaması yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Baldwin ve ark., 2017; Smith, 1995).

Bu tez çalışmasında, elektrokimyasal kaplamalarda kullanılan yüksek asidik, kanserojen ve toksik olan asit tabanlı çözeltilerin yerini alabilecek DES sıvıları kullanılarak çinko ve nikel elementlerinin elektrokimyasal kaplama potansiyeli incelenmiş olup aynı zamanda kısmen yeşil sınıfında hazırlanmış çözeltilere katkı kimyasallarının eklenmesi sonucu nihai yüzey yapılarına olan fiziksel ve morfolojik etkisi incelenmiştir. Yapılan

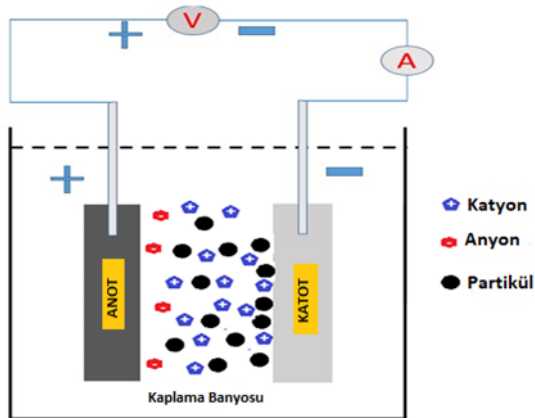
elektrokimyasal kaplama işlemi sürecinde kullanılan elektrolitin çevre zararının nispeten az olması, tekrar tekrar kullanılabilir olması, iyi bir çözücü olması, birçok metale karşı uygulanabilir olması ve aynı zamanda katkı kimyasallarının eklenmesiyle çinko, nikel kaplamaların özelliklerinin geliştirilmesi gibi birçok avantaj sağladığı için ileride yürütülmesi planlanan farklı tekli ve alaşım refraktör metal kaplaması çalışmalarına ışık tutmaktadır.

1.1. Elektrokimyasal Kaplama

Elektrokimyasal kaplama, elektrolit içerisinde bulunan farklı iyonik (genellikle katyonik) türlerin malzeme yüzeyinde indirgenerek iyonik formdan elektron transferi ile fiziksel olarak bir yüzey üzerinde çekirdeklenmesi işlemi olarak adlandırılmaktadır. Bu proses genellikle malzeme üzerinde ince bir katman oluşturma amacı ile sıklıkla kullanılmaktadır. İndirgenmenin gerçekleşmesi ile metal, alaşım, yarı iletken, iletken polimer vb. gibi yapılar hedeflenen yüzey üzerinde elde edilebilir. Kaplama yapılan yüzeylerin korozyon direnci, iletkenliği, aşınma direnci, dekoratif görünümü vb. özellikleri genellikle iyileştirilmektedir. Metalik ya da metalik olmayan malzemeler kullanılarak çok sayıda makine ve makine bileşenleri, aletler ve birçok alanda kullanılan parçaların yüzeyi kaplanmaktadır. Bunun nedeni üretilen komponentlerin ömrünün dış koşullar ve çalışma ortamı tarafından sınırlandırılması, dolayısıyla maliyet ve zamandan tasarruf edilmesidir. Bu malzemelerinin çoğunun üretim veya çalışma koşulları sebebiyle ara yüzeyler veya atomik yapılar zarar görebilir. Bu da malzemenin çevresel faktörlerden kolay etkilenmesine sebep olabilmektedir. Metaller genel olarak maliyetli malzemeler oldukları için mümkün olduğunca korumak ve ömrünü uzatmak gerekir. Bunun için ise malzemeleri çalışma koşulları ve dış faktörlerden korumak için en etkili yöntem elektrokimyasal veya farklı tür kaplamaların (boyama, anodizasyon, vb.) yapılmasıdır (Kanani, 2004; Alesary, 2017; Kaftan, 2006). Elektrokimyasal kaplama ise kaplama yöntemleri arasında sadece bir tanesidir (Kanani, 2004). Metallerin elektrokimyasal kaplaması ilk olarak 1805 yılında Luigi Brugnatelli tarafından dekoratif amaçla altın birikimi için kullanılmıştır (Paunovic ve ark., 2017). Daha sonra Hohn Wright günümüzdeki metotlara benzer şekilde gümüş ve altının elektrokimyasal kaplamasını yapmıştır. Bu süreç boyunca yapılan kaplamalar sadece dekoratif metallerin biriktirilmesiyle sınırlıyken 1834'te Bird ve 1848'de Junot de Bussey

daha işlevsel olan krom ve nikel birikimi yapmıştır (Wang ve ark., 2013; Saravanan ve ark., 2017).

Metallerin endüstriyel elektrokimyasal kaplamasını, farklı türlerde çözeltiler kullanılarak elde edilir. Elektrokimyasal kaplamada genel olarak; Ni, Zn, Cu, Au, Ag, Co, Cr, Cd gibi farklı metal türleri kullanılmaktadır. Bu metaller; sertliği arttırmak, korozyon direncini arttırmak, termal stabiliteyi arttırmak, aşınmayı engellemek gibi farklı amaçlar doğrultusunda kullanılmaktadır. Örneğin; Zn ile Cd korozyon önleyici kaplamalar, Cr ile Ni sert kaplamalar, Au ile Ag ise dekoratif kaplamaların yapılmasında kullanılmaktadır (Abbott ve ark., 2013). Bu kaplamalar yüksek iletkenlik, düşük maliyet, yüksek kütle transferi, yüksek metal çözünürlüğü sebebiyle sulu çözeltilerde elde edilir. Ancak sulu çözeltilerin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar; hidrojen gevrekliği (özellikle elektronegatif metallerin kaplaması sırasında hidrojenin indirgenmesi sonucu oluşan gazın yapıyı gevrekletmesi/ yapıda boşluklar oluşturmaları), düşük akım verimi, anot ve katot arasında meydana gelen pasivasyon ve toksik tuzların kullanılmasıdır. Krom ve kadmiyum gibi tuzlar zehirli doğaya sahip oldukları için kanserojen etki yaratmaktadır. Söz konusu toksik etkisiyle birlikte çevreye ve doğaya zarar vermektedir. Bu tür kaplamaların yerine Al, Ni, Zn, Ti, W gibi kaplamalar yer değiştirebilmektedir (Alesary, 2017).



Şekil 1.1. Elektrokimyasal kaplama işleminin şematik görünümü (Sadeghi, 2016)

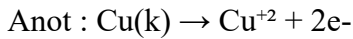
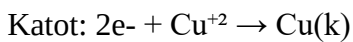
Elektrokimyasal kaplamanın uygulanma biçimine şematik olarak bakılacak olunursa şekilde elektrot içerisinde anot ve katot olmak üzere iki elektrot yer almaktadır. Sisteme belirli sıcaklıkta bir elektrik akımı uygulandığında, pozitif yüklü olan anottan çözünen metaller katot üzerine çöker. Anot kaplama metali olarak kullanıldığında kendinden feda

edecek ve reaksiyon süresince oksidasyona uğrayacaktır. Anot bunun yerine iridyum, karbon, kurşun gibi oksidasyona karşı dirençli bir metalden de yapılabilmekte ve böylece anot sadece akım taşıma görevini üstlenmektedir. Burada ise elektrolit içerisindeki metal katyonları katot üzerinde indirgenir ancak belirli bir kaplama miktarından sonra elektrolit içerisinde metal iyonları miktarı azalır. Bunun için ise banyo belirli aralıklarda yenilenmeli veya metal tuz takviyesi yapılmaktadır (URL-1).

Metallerin elektrokimyasal kaplamasında elektriksel potansiyel anlamında çok geniş aralıkta çalışma imkanı sunan çözeltiler kullanılabilmektedir. Bunlar; iyonik veya moleküler, polar veya polar olmayan doğaya sahip olabilmektedir. Alüminyum gibi bazı metaller organik çözeltilerde kaplanabilmektedir. Bu çözeltiler geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ancak düşük iletkenlik, yüksek uçucu ve yanıcı olmaları gibi dezavantajları kullanımlarını laboratuvar çalışmaları dışına çıkartamamıştır. Son elli yıl içinde iyonik sıvılar, metal ve alaşımlar için mükemmel derecede geniş ve stabil elektriksel potansiyel aralığı sağlamasından dolayı elektrokimyasal kaplamalarda kullanılmaya başlamıştır (Alesary, 2017).

1.1.1. Faraday yasası

Faraday yasası bir metalin üzerinde biriken kaplama miktarını devrede uygulanan akım ile ilişkilendiren yasadır.



Yukarıda örnek olarak verilen bir kaplama reaksiyonunda 2 elektronun bir bakır atomunu yüzeye birikmesini sağlıyorsa, bu olayın akım ile kaplanan malzeme arasındaki ilişki olarak belirtilebilir.

$$W = ItM/Fn \quad (1.1)$$

W: Kaplanan malzeme miktarı (g)

I: Devreden geçen akım miktarı (A)

t: Zaman (s)

M: Kaplanacak malzemenin molar kütlesi ($M_{Cu} = 63.54 \text{ g/mol}$)

F: Faraday sabiti (96500 A.s/mol)

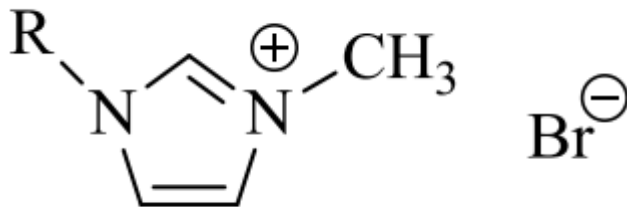
n: Kaplanacak malzemenin 1 molünün indirgenmesi için gereken elektron miktarı

Elektroliz işlemindeki akım yoğunluğu ise devredeki akımın elektrolit içerisindeki katot elektrodun batan alanına oranı ile hesaplanmaktadır.

Akım yoğunluğu = Devreden geçen akım (A) / Katotun elektrolite dalan kısmının alanı (m^2) (Sadeghi, 2016)

1.2. İyonik Sıvılar

Normal çalışma sıcaklıklarında kullanılan iyonik sıvılar iyonlardan oluşan ve sıvı halleri 100°C sıcaklığının altında bulunan sıvılardır. Başka bir deyişle iyonik sıvılar, büyük katyonların, inorganik ya da organik anyonlar ile zayıf bir şekilde bağlanması sonucu meydana gelen tuzlardır. Bu tuzları oluşturan anyonlar tetrafloroborat (BF_4^-), hekzaflorofosfat (PF_6^-), bromür (Br^-), kloroaluminat (AlCl_4^-), klorür (Cl^-) katyonlar ise 1-alkilpiridinyum veya e 1-alkil-3- alkilimidazoliyum gibi organik katyonlardır (Berthod ve ark. 2008). Etilamonyum nitrat ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) 1914’de Walden tarafından hazırlanan ilk iyonik sıvı olarak bilinmektedir (Walden, 1914). O dönemde Walden’in keşfettiği ilk iyonik sıvı fazla ilgi görmemiştir. Buna rağmen günümüzde etkin bir rol oynayan iyonik sıvıların başlangıç noktası olarak nitelendirilebilir. Walden’in keşfinden yaklaşık 40 yıl sonra iyonik sıvılar üzerine çalışmalar başlamıştır. Şekil 1.2’de örnek bir iyonik sıvı olarak 1-alkil 3-metilimidazoliyum bromürün kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.2. 1-alkil 3-metilimidazoliyum bromür (Alesary, 2017)

Birçok araştırmacı sıvı olan bu tuzları farklı isimlendirerek kullanmıştır. Bu adlandırmalar; oda sıcaklığında iyonik sıvılar, erimiş tuzlar (yüksek sıcaklık gerektirir), kaynaşmış tuzlar, susuz iyonik sıvılar, sıvı organik tuzlar vb. şeklinde örneklebilir. İyonik sıvılar kendine özgü kimyasal ve fiziksel özellikleri sebebiyle birçok kullanım alanına sahiptir. İyonik sıvıların kullanım alanına bakılacak olunursa; reaksiyonlar için çözücü (Jain ve ark., 2005), güneş pilleri için elektrolit (Xue ve ark., 2004), elektrokimya alanında batarya (Guarfi ve ark., 2010), nano materyal sentezinde yardımcı madde (Chunming ve ark., 2009), enzimlerin bağlanması için destek madde (Feher ve ark., 2009) gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bunun nedeni aşağıda listelenmiş olan iyonik sıvıların fiziksel özellikleridir;

- Bir çoğu organik çözücüler ile karışmamaktadır (Welton, 1999).
- Oldukça düşük buhar basınçları sebebi ile uçucu değildir ve bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir (Keskin, 2006).
- Termal olarak kararlı yapıya sahip olduklarından dolayı genellikle 300 °C sıcaklığa kadar bozunma gözlemlenmez (Keskin, 2006).
- Tekrar tekrar reaksiyonlarda kullanılabilir (Earle ve ark., 2000).
- Yanıcı olmamasından dolayı güvenli bir şekilde kullanılabilir (Jain ve ark., 2005; Seddon, 1997).

Genel olarak bakılacak olunursa, iyonik sıvıların geniş bir potansiyele sahip olması sebebiyle Al gibi sulu çözeltilerde elektrokimyasal olarak elde edilemeyen kaplanması başarılmıştır (Endres ve ark., 2008; Barron, 2009; Han ve ark., 2010). Ancak ticari olarak kullanılabilir olması için iyonik sıvıların sentezinin basit ve ekonomik olması ciddi önem arz etmektedir.

1.2.1. İyonik sıvıların fiziksel özellikleri

İyonik sıvıların en önemli özelliği 100 °C'nin altında sıvı formda bulunması ve elektriksel olarak birçok çözelti ile karşılaştırıldığında stabil olmasıdır. İyi bir çözücü olan iyonik sıvılar 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda metal tuzlarının da kullanımıyla birlikte birçok elektrokimyasal kaplama işleminde kullanılmaktadır. Örnek bir elektrokimyasal kaplama işleminde sıvı içerisindeki reaksiyon işlemi gözle görülememektedir. Bunun sebebi sıvı içerisindeki anyon ve katyonların matris büyüklüğünün oldukça küçük olmasıdır.

1.2.1.1. Erime noktası (T_m)

İyonik sıvıların sıvı fazda bulunduğu sıcaklık aralığı normal çözücülere göre oldukça geniştir ki bu değer belirli türler için 19 °C ölçülmüş iken farklı türler için 150 °C olarak da ölçülmüştür. Bu sıvılar hem erime (T_m) hem de camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptirler. Tablo 1.1’de bazı iyonik sıvıların faz değişim sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 1.1. Bazı iyonik sıvıların erime (T_m) ve camsı geçiş (T_g) sıcaklığı değerleri (Alesary, 2017)

Katyon	Anyon	T_m (°C)	T_g (°C)
1,3 Dibenzilimidazolyum (DBI)	Br	62.49	
1-4-Metoksibütil 3 metilimidazolyum (MOBMI)	Br	170.99	-86.01
1-Hekzil 3-metilimidazolyum (C ₆ MI)	Cl		75.01
1-Tetradecil 3-metilimidazolyum (C ₁₄ MI)	Cl	19.39	
1-Heptil 3-metilimidazolyum	BF ₄	80.41	
1-Propilsülfonat 3-etilimidazolyum (ZTs)	Zwitteriyonik tip	149.99	

Tablo 1.1’de verilen bazı iyonik sıvıların dönüşüm sıcaklıkları verilmiştir. İyonik sıvıların elde edilen dönüşüm sıcaklıkları ise diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile elde edilmektedir. Tablo 1.1’de belirtildiği üzere bu sıvıların termal davranışları karmaşıktır (Wasserscheid ve ark., 2002). Genel olarak incelendiğinde katyonik zincirin uzunluğunun ve anyon yarıçapının artmasının erime noktasını düşürdüğü aynı zamanda zincirdeki karbon sayısının artması sonucunda ise erime noktasının arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 1.2. NaX katyonunun farklı anyonlar ve yarıçapları ile oluşturdukları bileşiklerin erime noktaları sunulmuştur (Alesary, 2017)

X ⁻	R(A)	NaX
Cl ⁻	1.7	801 °C
BF ₄ ⁻	2.2	384 °C
PF ₆ ⁻	2.4	200 °C
AlCl ₄ ⁻	2.8	185 °C

1.2.1.2. Viskosite (η)

Viskosite bir akışkanın sürtünmeden dolayı akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Sıvıların ve gazların hepsinin hatta fizikte teknolojik ilerlemelerin yardımıyla katıların bir kısmı akışkan olarak sınıflandırılmaktadır. Ancak bu akışkanlığın bir değeri vardır. Bir sıvının akışkanlığının fazla olması ya da olmaması durumuna göre sıvının viskoz olup olmadığı değerlendirilebilmektedir. İyonik sıvılar ise bu kategoride viskoz sıvılar arasında yer almaktadır. Belirli bir değer verilecek olunursa iyonik sıvıların oda sıcaklığındaki viskozitesi 10 cP ile 500 cP arasında değişmektedir. Bu değerleri somutlamak için suyun viskozitesinin 0,890 cP, glükolün viskozitesinin 16,1 cP, gliserolün viskozitesinin 934 cP olması örnek olarak verilebilir. Viskosite sıcaklığa bağlı olarak belirli limitler içerisinde değişmektedir ve bu yüzden iyonik sıvıların da birçoğunun viskozitesi sıcaklık ile kontrol edilebilir. Genel olarak sıcaklığın artması sonucunda viskosite düşmektedir. Ancak istisna olan durumlar da vardır. Viskositeyi etkileyen diğer bir durum ise van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağıdır. Bir alkil zincirinin uzunluğunun artması sonucunda van der Waals ve hidrojen bağı etkileşimini arttıracığından dolayı bu durum viskositenin artmasına sebep olmaktadır (Alesary, 2017).

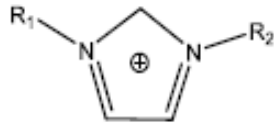
1.2.1.3.İletkenlik (σ)

İyonik sıvılar çözücü olarak kullanılmasının yanı sıra birçok alanda da elektrolit olarak kullanılmaktadırlar. Elektrolit olarak kullanılmasının sebeplerinden biri de iyi bir iletkenliğe sahip olmaları ve geniş bir elektrokimyasal potansiyel aralığına sahip olmalarıdır. Burada sıvının elektriksel iletkenliği cihazlar ile belirlenebileceği gibi elektrokimyasal potansiyel aralığı (kullanılan elektrolitin inert davranabildiği/dekompozisyona uğramadığı +/- limit değerleri) ise dönüşümlü voltametri kullanılarak belirlenmektedir (Suna ve ark., 2003). İyonik sıvıların iletkenliği katyonun çeşidi ve boyutu ile ilişkili olup katyon grubunun büyük olması genellikle iletkenliği düşürür ve viskoziteyi artırır. (Smedley, 1980).

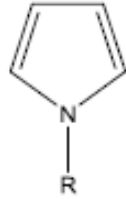
1.2.2. İyonik sıvıların sentezi

İyonik sıvılar genel olarak istenen anyonun halojenür ve amonyum tuzları arasındaki reaksiyon sonucuyla hazırlanabilir (Welton, 1999). İyonik sıvıların her biri, çok fazla çeşitte kombinasyonlara sahip olmasından dolayı birçok farklı alanda kullanılabilir. Şekil 1.3'te iyonik sıvıların sentezinde en yaygın kullanılan anyon ve katyonlarda bazıları gösterilmektedir.

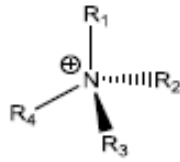
Katyonlar



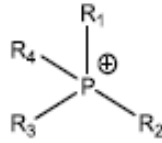
Alkilimidazolyum



Alkilpiridinyum



Alkilamonyum

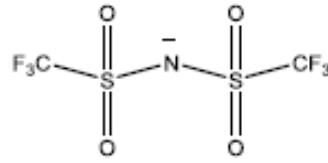


Fosfonyum

Anyonlar



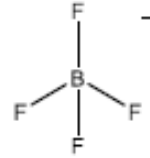
Klorür



Bis- (triflorometansülfonil) imid



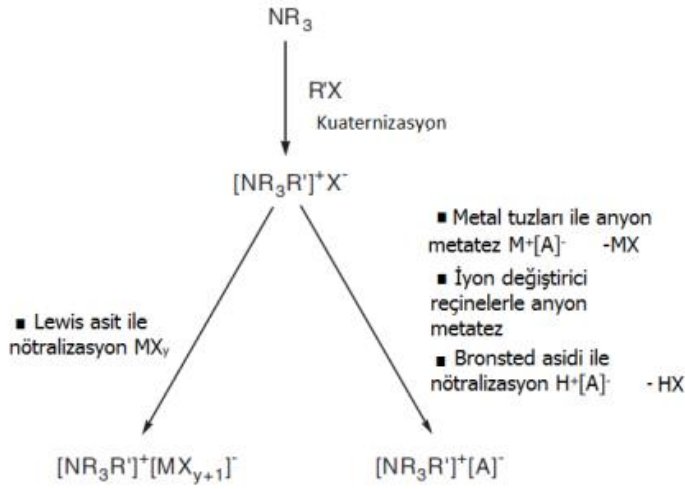
Heksaflorofosfat



Tetrafloroborat

Şekil 1.3. İyonik sıvıların sentezinde yaygın olarak kullanılan anyonlar ve katyonlar (Alesary, 2017)

İyonik sıvıların birçoğunun sentezi basittir. Sentez işleminde temel adım, sentez için gereken katyonların hazırlanması ve katyonun belirli bir anyon ile reaksiyona sokulmasıdır. Bu sentez işleminde birçok yöntem kullanılmıştır. Bunlar; anyon metatez, kuaternizasyon, lewis asidi ile nötralizasyon, bronsted asidi ile nötralizasyon olarak sınıflandırılmaktadır. Şekil 1.4'te ise iyonik sıvıların sentez yöntemleri verilmiştir.



Şekil 1.4. İyonik sıvı sentez yöntemleri (Alesary, 2017)

1.2.3. İyonik sıvıların elektrokimyasal kaplanması

Elektrokimyasal kaplama; düşük enerji tüketimi, karmaşık sistemlere karşı uygunluğu, sadeliği ve maliyet verimliliği açısından çeşitli ürünler elde etmek için yaygın kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi elektrokimyasal kaplama metal tuzlara karşı yüksek çözünürlük gösteren, yüksek iletkenlik gösteren ve enerji verimi sağlayan elektrolit adı verilen çözeltilerde gerçekleşmektedir. Ancak bu çözeltilerde metal yüzeye birikim sürecinde ortaya yüksek miktarda hidrojen açığa çıkabilmektedir. Hidrojenin açığa çıkması sonucunda ise akım verimliliği düşmekte ve ortaya çıkan üründe hidrojen gevrekliği adı verilen durum meydana gelmektedir. Aynı zamanda bazı kaplama türlerinin gerçekleşmesi için düşük pH'ye sahip asidik sıvıların kullanılmasıyla birlikte yöntem oldukça zararlı bir hal almaktadır (Alesary, 2017).

İyonik sıvılar ise metallerin sulu çözeltideki elektrokimyasal kaplamanın çeşitli sorunları çözmüştür. Son yirmi yılda iyonik sıvılar, elektrokimya, analitik kimya, malzeme kimyası, biyokütle işleme gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmıştır (Galiński ve ark., 2006; Zhang ve ark., 2016). Yaygın olarak kullanılmasının sebepleri ise daha önceden belirtildiği üzere birçok avantaj sunan özelliğinin olmasıdır. Bu avantajlarından dolayı sıvıdan elektrokimyasal olarak kaplanan ilk metal alüminyumdu. Alüminyumun ilk iyonik sıvılarda yapılan elektrokimyasal kaplanmasından sonra bu sıvılar farklı metaller için farklı varyasyonlarda üretilerek birçok farklı endüstriyel faaliyetlerde yaygın olarak kullanılmaya

başlamıştır (Alesary, 2017). Tablo 1.3'te ise iyonik sıvı türlerinde elektrokimyasal kaplaması yapılan metaller verilmiştir.

Tablo 1.3. İyonik sıvılarda elektrokimyasal kaplama işlemi için yaygın olarak kullanılan metaller (Alesary, 2017)

İyonik Sıvılar	Metaller
Kloroalüminat	Al, Fe, Co, Cr, Ni, Cu, Zn,42 Pd, Ga,,Au, Ag, Tl, In, Sn, Sb, Te, Hg, Li,,Na, Pb, Bi
Klorozinkat	Zn, Sn, Cd
Farklı Anyonlar	Cd, Co, Cu, Pd, Sb, Au, Ag, Ge, Li, Al, Mg, Si, Ta, Eu, La, Ga, Sm, Cs,
Derin ötektik sıvılar	Ni,Cu, Zn, Cr, Ag, Sn

Genel olarak elektrokimyasal kaplama işlemleri çeşitli türlerde iyonik sıvılar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni iyi çözücü olmaları, iyi iletkenliğe sahip olmaları ve geniş bir elektriksel potansiyel aralığına sahip olmalarıdır. Ancak bazen iyonik sıvı çözeltisi ne kadar iyi olursa olsun birikim yapılacak olan metal prosesi kısıtlamaktadır. Örneğin; $AlCl_3$ 'ün elektrokimyasal kaplamasının kolay olmaması ve kaplamada kullanılan iyonik sıvının havaya ve neme hassasiyetinden dolayı ticari uygulamaları sınırlanmış olup laboratuvar ölçeğinde kalmışlardır (Endres, 2016; Alesary, 2017).

1.3. Derin Ötektik Sıvılar (DES)

2003 yılında Abbott ve arkadaşları derin ötektik sıvı olarak bilinen bir iyonik sıvı türü sentezledi ve bu sıvıları iyonik sıvılardan ayırmak için derin ötektik sıvı olarak adlandırdı (Abbott ve ark., 2003). Genel olarak bir kuaterner amonyum tuzunun bir metal tuzu ile kompleksleştirilmesiyle, yüksek ergime noktalarına sahip iki tür katı bileşiğin karıştırılması ile hazırlanmaktadır. Bunun sonucunda ergime noktası daha düşük bir sıvı meydana gelmektedir. Üretilen ilk derin ötektik sıvılar sırasıyla 1:2 oranında hazırlanan kolin klorür ($ChCl$) ve üredir. $ChCl$ 'nin erime noktası yaklaşık 302 °C, ürenin erime noktası ise yaklaşık 133 °C'dir. Ancak her ikisi 1:2 oranında karıştırılıp hazırlandığında hidrojen bağı ve halojenür anyonu ile arasındaki etkileşim sonucunda ergime noktası yaklaşık 12

°C'ye kadar düşmektedir. Böylece bir derin ötektik sıvının erime noktasının yapılan karışımların arasındaki oranlara bağlı olduğu belirtilebilir. 2001 yılında Abbott ve arkadaşları $ZnCl_2$ ile amonyum kuaterner tuzları arasındaki reaksiyonları inceledi ve bu inceleme sonucunda $ChCl$ amonyum tuzu olarak kullanıldığında erime noktasının 23-25 °C gibi oldukça düşük sıcaklıklara kadar düşürülebildiğini elde etmiştir. Daha sonrasında ise araştırmacılar derin ötektik sıvıların sentezini büyük oranda araştırmaya başlamışlardır (Abbott, 2003).

Derin ötektik sıvıların genel bir formülüne bakılacak olunursa Cat^+X-zY ifadesi kullanılabilir. Burada Cat^+ bir amonyum, sülfonyum ya da fosfonyum olarak ifade edilir. X, bir Lewis bazıdır aynı zamanda da bir halojenür anyonudur. Y, bir metal tuzu veya hidrojen bağ vericisi olan Brønsted bir asittir. Z ise anyonla etkileşime giren molekül sayısını ifade etmektedir. Burada X ile Y arasındaki reaksiyon sonucunda karmaşık yapıya sahip anyonik türler ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan ve karmaşık yapıya sahip olan anyonik türe en iyi örnek kolin klorürdür ($[ChCl, HOC_2H_4N + (CH_3)_3Cl^-]$). Derin ötektik sıvılar genel olarak dört ayrı tür olarak sınıflandırılmışlardır (Abbott ve ark., 2003). Tablo 1.4'te ise DES'lerin sınıflandırılması verilmiştir.

Tablo 1.4. Derin ötektik sıvıların sınıflandırılması için genel formülasyon (Abbott ve ark., 2003)

Tür	Genel Formül	Terimler
1.Tür	$Cat^+ X-zMCl_x$	$M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$
2.Tür	$Cat^+ X-zMCl_x \cdot YH_2O$	$M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$
3.Tür	$Cat^+ X-zRZ$	$Z = CONH_2, COOH, OH$
4.Tür	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1} + \cdot RZ + MCl_{x+1-}$	$M = Al, Zn \quad Z = CONH_2, OH$

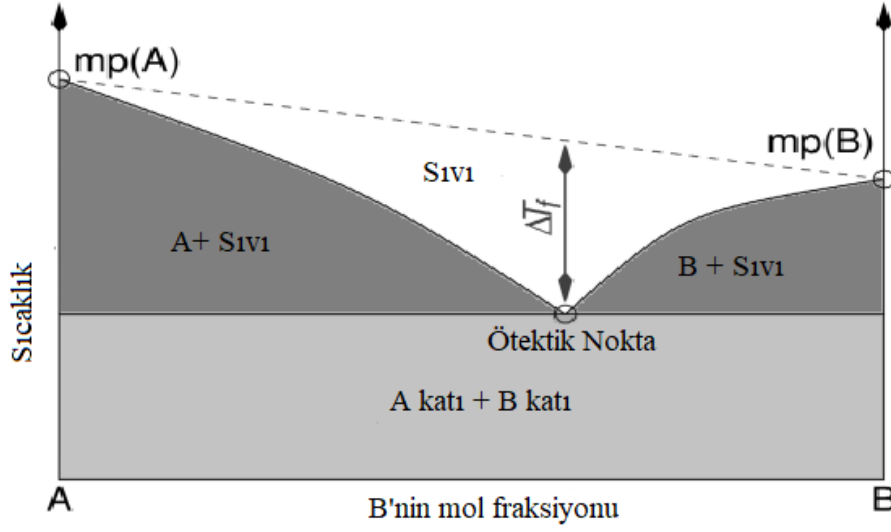
1.3.1. Derin ötektik sıvıların fiziksel özellikleri

Geleneksel iyonik sıvılar ve derin ötektik sıvılar farklı özelliklere sahiptirler. Derin ötektik sıvıları farklı kılan bu özellikler; düşük maliyet, daha düşük toksik etki, daha düşük potansiyel hassasiyet, hazırlanma kolaylığı olarak sıralanabilir. DES'ler en basit haliyle iki veya daha fazla komponentin ötektik noktada karışımı ile elde edilmektedir. Bunun anlamı

DES üretiminin iyonik sıvılara oranla daha düşük maliyetlerde gerçekleştirilebileceği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte kimyasal yapılarının değiştirilebilir olması, çözücü olarak kullanılabilmesi, düşük buhar basıncına sahip olması, geniş bir elektrokimyasal potansiyele sahip olması, düşük buhar basıncına sahip olması ve yanıcı olmamaları gibi oldukça pozitif özellikleri de bulunmaktadır (Abbott ve ark., 2014).

1.3.1.1. Derin ötektik sıvıların faz davranışı

Derin ötektik sıvıların erime noktaları mevcut yapıdaki bileşenler arasında oluşan reaksiyonlara dayandığı bilinmektedir (Abbott ve ark., 2003; Abbott ve ark., 2004; Abbott ve ark., 2014). Şekil 1.5'te derin ötektik sıvıların (DES'lerin) ikili faz diyagramı verilmiştir. Şekil 1.5'teki ikili faz diyagramında A+B katısının donma noktası ile A+Sıvı, B+Sıvı fazının ortak kesişim noktası ötektik noktayı vermektedir. A+Sıvı fazının tamamen sıvı faza geçeceği maksimum sıcaklık $m_p(A)$, B+Sıvı fazının tamamen sıvı faza geçeceği maksimum sıcaklık ise $m_p(B)$ değeridir. $m_p(A)$ ve $m_p(B)$ değerleri arasında çizilen teğetin ötektik noktaya olan uzaklığı ise ΔT_f değerini vermektedir. $m_p(B)$ değerinin artması sonucunda $m_p(A)$ ile $m_p(B)$ arasındaki fark azalacaktır. Bunun sonucunda ΔT_f artacak ve erime noktası yükselecektir. $m_p(B)$ değerinin azalması sonucunda ise, $m_p(A)$ ile $m_p(B)$ arasındaki farkı arttıracaktır. Bunun sonucunda ise ΔT_f değeri azalacak ve erime noktası düşecektir (Alesary, 2017).



Şekil 1.5. İki bileşenli bir faz diyagramında ötektik bir noktanın şematik gösterimi (Alesary, 2017)

1.3.1.2. Derin ötektik sıvıların yoğunluğu, viskozitesi ve iletkenliği

Farklı türdeki DES'lerin yoğunlukları Mjalli ve arkadaşları tarafından önerilen bir yöntem ile ölçülmüştür (Shahbaz ve ark., 2012). Mjalli ve arkadaşları tarafından kullanılan yöntemin ortalama hata oranı %1,9'dur. Kullanılan tuzlar ile hidrojen bağ vericileri arasındaki oranının ortalama hata oranına etkileri araştırılmıştır. Benzer araştırmacı grubu fosforyum bazlı tuzlar ile hidrojen bağ vericileri reaksiyona sokarak bir DES oluşumu gerçekleştirmiştir. Erime sıcaklığı, yoğunluk, iletkenlik, pH gibi birçok fiziksel özellik ölçülmüştür. Bunların sonucunda araştırmacılar tuz ile hidrojen bağ vericilerin oranının sadece ortalama hata oranı değil aynı zamanda yoğunluk, iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi gibi birçok fiziksel özelliği de etkileyebileceğini bulmuştur.

Tablo 1.5. Çeşitli DES türlerinin oda sıcaklığındaki fiziksel özellikleri (Alesary, 2017)

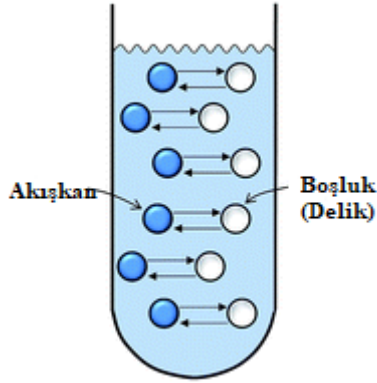
Tuz	Hidrojen Bağ Verici (HBD)	Viskozite/cP	İletkenlik /mS cm ⁻¹	Yoğunluk /g cm ⁻³
ChCl	Üre	632	0,75	1,24
ChCl	Etilen glikol	36	7,61	1,12
ChCl	Gliserol	376	1,05	1,18
ChCl	Malonik asit	721	0,55	1,33
C₄mimCl	AlCl ₃	19	9,2	1,14
ChCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	2346	0,37	1,43

Tablo 1.5’te farklı türdeki DES’lerin oda sıcaklığındaki (25 °C) fiziksel özellikleri verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi viskositenin iletkenliğe olan etkisi açık bir şekilde gözükmemektedir. Tablo 1.5’te göre viskositesi en az olan iki sıvı ChCl:etilen glikol ve C₄mimCl:AlCl₃ olarak gözlemlenebilir. Viskositesi en az olan bu iki sıvının aynı zamanda en yüksek iletkenlik değerine sahip olduğu göstermektedir. Aynı şekilde viskositesi en yüksek olan iki sıvı ChCl:CrCl₃.6H₂O ile ChCl:malonik asittir. Burada ise viskositesi en yüksek olan bu iki sıvının iletkenlik özelliklerin çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere DES’lerde viskositenin artması bu sıvıların birçoğunda iletkenlik özelliklerini ciddi anlamda düşürmektedir. Yoğunluk ise viskozite ile ilişkili olup, yoğunluğu fazla olan bir DES’in viskoziteside fazla olacaktır ve bunun sonucunda ise iletkenlik özellikleri düşecektir (Alesary, 2017).

1.3.1.3. Hole teorisi

Derin ötektik sıvılar ile sulu elektrolitler arasındaki en büyük fark iletkenlik ve viskozitedir. Bazı durumlarda DES’lerin yüksek viskozite ve düşük iletkenlik özellikleri sebebiyle kullanımı sulu elektrolitlere göre sınırlı hale gelmektedir. Yapılan birkaç çalışmayla birlikte DES ile iyonik sıvıların bazı özellikleri anlaşılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte erime sonucunda hem sıvı hem de hacimin artması göz önüne alındığında, yüksek sıcaklıklardaki iyonik sıvılardaki iyonların hareketini tanımlamak için bir dizi model oluşturulmuştur. Burada Hole teorisi DES’deki iyonların hareketini rasyonelleştirmek için kullanılmıştır. Hole teorisi ile birlikte erime durumundaki iyonik malzemenin sıcaklığında

etkisiyle yoğunlukta termal dalgalanmalar oluşturduğu ve bu termal dalgaların sonucunda ortaya boş alanların çıktığı gözlemlenmiştir (Abbott ve ark., 2004; Abbott ve ark., 2007). Delik olarak adlandırılan bu boşluklar rastgele boyutlarda ve rastgele bir konumdadır oluşturulan sistem içinde dağılmıştır. Hole teorisi sonucunda yüksek sıcaklıklardaki iyon hareketinin şematik görünümü Şekil 1.6’da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Hole teorisinin şematik gösterimi (Alesary, 2017)

$$4\pi(r^2) = \frac{3,5kT}{\gamma} \quad (1.2)$$

r: Ortalama büyüklükteki boşluğun yarıçapı

γ : Sıvının yüzey gerilimi

k: Boltzmann sabiti

T: Mutlak sıcaklık

π : Pi sayısı

Erimiş tuzlarda, ortalama delik boyutu karşılık gelen iyonla göre benzer boyuttadır. Bu sebeple küçük bir iyonun boş bir alana taşınması daha kolaydır. Bu durum ise sıvı viskozitesinin düşük olduğu durum için en iyi performansı vermektedir. İyon boyutu büyük olan düşük sıcaklıklardaki bir DES’in iyon hareketi daha yavaş olacaktır ve iyon hareketinin yavaş olması durumunda viskozitede bir artış meydana gelecek olup, iletkenlikte ise azalma meydana gelmektedir (Alesary, 2017).

1.3.2. Derin ötektik sıvıların elektrodpozisyonu

Son zamanlarda, havacılık, otomotiv, elektronik, savunma sanayi, tıbbi uygulamalar vb. birçok alanda metal elektrokimyasal kaplama oldukça ilgi görmektedir. Daha öncesinde de belirtildiği üzere metallerin elektrokimyasal kaplanması ilk olarak sulu çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Ancak sulu çözeltilerin dezavantajları sebebiyle metallerin birikimi sınırlamaktadır. Bu noktada DES'ler devreye girmiş sulu ve sulu olmayan çözeltilerde var olan çeşitli problemlere karşı metallerin elektrokimyasal kaplamasında kullanılmıştır. Sulu sistemlerde meydana gelebilecek potansiyel problemler; sınırlı potansiyel pencereleri, maliyetli olmaları, yüzeyde pasivasyon meydana gelmesi olarak sıralanabilmektedir. Yüzeyde meydana gelen pasivasyon sulu çözeltilerde karşılaşılan en büyük problemlerden biridir. Pasivasyon elektrot yüzeylerinde metal birikimini engeller ve aynı zamanda da metal birikimlerinde ince film oluşumuna sebep olmaktadır. DES'lerde ise metal depozisyonunda pasivasyon ya gözlemlenmez ya da uygulanan yüksek elektronegatif potansiyel ile ciddi oranda bertaraf edilebilmektedir. Bunun nedeni DES'lerin metal oksitlere ve hidroksitlere karşı yüksek çözünürlük göstermesidir. Bunun sonucunda ise DES'ler elektrokimyasal kaplama sırasında film oluşumunun aksine kalın bir tabakanın üretilmesine izin vermektedir. DES'ler aynı zamanda yüksek iletkenlik, yüksek çözünürlük, yanıcı olmamaları, düşük maliyet, kaplamanın yüzeyden kolay atılabilmesi gibi özellikleri karşılaması sonucunda önemli çalışma çözeltileri haline gelmeye başlamıştır (König ve ark., 2008).

DES'ler yukarıda da belirtildiği gibi iyonik sıvılara kıyasla düşük maliyetli olması, toksik etkilerin azaltılmış olmaları, yüksek çözünürlüğe sahip olmaları sebebiyle endüstriyel faaliyetlerde kullanım için oldukça elverişlidir. Endüstrinin birçok teknolojik hedefi için uygun ortam sağlayabilirler (Abbott ve ark., 2013; Smith ve ark., 2014). Özellikle korozyona dayanıklı yeni teknolojik malzemelerin üretiminde görev alabilirler. Toksik etkiye sahip olan kadmiyum ve krom kaplamaların bu toksik etkilerinin azaltılmasına yardımcı olabilirler. Tüm bu varsayımlar ile birlikte DES'ler araştırmacılar için ilgi odağı olmaya başlamıştır (Abbott, 2013).

1.3.2.1. Çinko kaplama

Çinko (Zn), yaygın olarak kullanılan bir yüzey kaplamasıdır. Oldukça üstün kalitede bir yüzeye sahip olmasa bile çeliklerde korozyonu ciddi anlamda engellemek için yaygın

olarak kullanılmaktadır. Çinko kaplamanın düşük maliyetli olması, toksik etkiye sahip olmaması ve geri dönüştürülebilir olması gibi özellikleri sebebiyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasına yol açmıştır (Li ve ark., 2016; Otani ve ark., 2016). Uluslararası Çinko Birliği'ne göre dünya çapında çelikleri korozyona karşı korumak için her yıl 5 milyon tondan fazla çinko kullanılmaktadır (Li ve ark., 2016). Çinko kaplama sulu sistemlerde oldukça fazla çalışılmış ve uygulanmıştır. Ancak on yıl önce DES'ler sulu ve maliyetli iyonik sıvılara karşı alternatif olarak önerilmiştir (Otani ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2012). Çinkonun DES'lerde gerçekleşen ilk elektrokimyasal kaplaması Ryder ve arkadaşları tarafından bakır bir yüzey üzerinde gerçekleştirilmiştir. Burada kullanılan DES ChCl:etilen glikol ve ChCl:üre bileşimleriyle hazırlanmıştır (Abbott ve ark., 2011). DES'lerde biriken çinko metali daha kompakt ve aynı zamanda mikrokristal yapıya sahip olmasına rağmen, sulu elektrolitlerde biriken çinko metaline bakıldığında ise dentritik bir yapı gözlemlenir. Sulu elektrolitlerde üretilen kaplamanın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için çözeltiye bazı katkı maddeleri eklenebilir. 1907'de Snowden ilk kez bir çinko banyosuna formaldehit ekleyerek bu katkı maddesinin oluşturduğu değişimleri incelenmiştir. Snowden burada banyoya eklenen az miktardaki formaldehitin biriken Zn tanelerinin boyutunun azalmasına yol açtığını bulmuştur. Snowden'in ortaya koyduğu inceleme sonrasında Zn depozisyonunda çeşitli katkı maddeleri kullanılmaya başlanmıştır (Snowden, 1907).

1.3.2.2. Nikel kaplama

Nikel kaplamalar yüksek korozyon direnci ve yüksek sertliğe sahip olmasından dolayı mühendislik uygulamalarındaki rolü oldukça önemli yer tutmaktadır (Zhang ve ark., 2016). Bununla birlikte dekoratif uygulamalarda ve birçok elektronik uygulamalarda kullanılmaktadır (Abbott ve ark., 2005; Enemona ve ark., 2022; Yang ve ark., 2011). Son zamanlarda nikelin elektrokimyasal kaplaması ChCl:etilen glikol ve ChCl:üre bileşimli sıvılarda incelenmiştir (Abbott ve ark., 2013). Guo ve arkadaşları ChCl:üre bileşiminden hazırlanan DES'e nikotinik asit ekleyerek bakır üzerinde çinko elektrodpozisyonu yaparak nikotinik asidin yapıya olan etkilerini incelemiştir (Yang ve ark., 2011). İnceleme sonrasında nikotinik asidin; homojen, parlak ve pürüzsüz yapıda bir nikel kaplama oluşturduğunu gözlemlemiştir. Daha sonrasında ise araştırmacılar tarafında nikel depozisyonunda parlak

bir yapı elde etmek için elektrolite nikotinic asit (na), etilendiamin (en), asetilasetonat (acac) gibi katkı maddeleri eklenilebileceği bulunmuştur.

Son zamanda bazı araştırmacılar ChCl:etilen glikol bazlı sıvılarda sıcaklığın Ni türleri üzerindeki etkilerini incelemiş ve burada çözeltinin renginin sıcaklığa bağlı olduğu gözlemlenmiş, diğer bir deyişle kromik etki oluşturmuştur. ChCl:etilen glikol bileşiminden oluşan DES içerisinde çözünen $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 'nun rengi oda sıcaklığında soluk yeşil, yaklaşık 70 °C'de açık yeşil, yaklaşık 120 °C'de ise mavi tonlarda renklerin olduğu gözlemlenmiştir (Abbott ve ark., 2015). Gue ve arkadaşları ise ChCl:etilen glikol ve ChCl:üre bileşiminden oluşan DES'lere $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 'nun eklenmesi ile birlikte artan sıcaklıklarda meydana gelen renk değişiminin iyon türündeki değişimlerin sebep olduğunu bulmuşlardır (Gue ve ark., 2011). Nikel kaplamaların; homojenliğini, parlaklığını, pürüzlüğünü, sertliğini, korozyon direncini, tane boyutunu, kalınlığını etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametreler akım, sıcaklık, katkı maddeleri, devir sayısı, kaplanacak malzeme, süre olarak sıralanabilir. DES'ler ile üretilecek olan nikel kaplama istenilen özellikler çerçevesinde gerçekleştirilmesi için bu parametrelerin optimum koşullarda sağlanması gerekmektedir.

1.4. Metallerin Elektrokimyasal Kaplamasında Katkı Maddelerinin Rolü

Metallerin elektrokimyasal kaplaması sürecinde fiziksel ve mekanik özelliklerini optimize edebilmek için büyük bir çaba sarf edilmiştir. Kaplama banyosunun süresi, yoğunluğu, sıcaklığı, karıştırma hızı, akım yoğunluğu gibi bazı koşulların değiştirilmesiyle gerekli optimizasyonlar sağlanmıştır. Burada ki önemli nokta ise her kaplama banyosunun optimizasyonunun farklı olmasıdır. Elektrolit içerisinde birkaç defa yapılan kaplama sonrasında elektrot içerisindeki metal tuzlarının miktarı elektrolitin iletkenliği, pH'ı ve viskozitesinde değişiklikler meydana gelmektedir. Kaplama banyosunu değiştirmeden aynı banyoda kaplamaya devam edilebilmesi için gerekli hesaplamaların yapılarak kaplama banyosunu ilk koşuldaki denge haline getirebilmesi gerekmektedir. Aksi halde yapılan kaplamanın mekanik ve fiziksel özelliklerinde olumsuz yönde bir değişim meydana gelebilmektedir. Ancak kaplama banyosunu ilk koşula getirebilmek bazen zahmetli olabilmektedir. Özellikle de içeride katkı maddelerinin var olması süreci kısmen karmaşık hale getirmektedir (Oniciu ve ark., 1991).

Elektrokimyasal kaplama işleminde metalin; parlaklığını, sertliğini, kalınlığını, korozyona karşı direncini arttırmak, pürüzlülüğünü azaltmak için pek çok çeşitte katkı

maddelerinin kullanımına yer verilmiştir (Boto, 1975; Oniciu ve ark., 1991). Elektrokimyasal kaplama işleminde kullanılabilecek çok sayıda katkı maddeleri bulunmaktadır. Genel olarak birçok farklı türde bulunan katkı maddelerinin seçimi biriktirilecek metalin doğasına, elektrolitin sıcaklığına, iletkenliğine ve pH'ına bağlıdır (Martyak ve ark., 2004). Elektrolite eklenen katkı maddelerinin her zaman metalde istenilen özelliklerin karşılanabileceğini söylemek yanlış olacak olup aşağıda sıralandığı gibi bazı olumsuz durumlar meydana gelebilmektedir (Alesary, 2017; Martyak ve ark., 2004).

- Elektrolit içerisindeki metal ile reaksiyona girerek prosesi zorlaştıran etki oluşumu
- Elektrot yüzeyine adsorbe olması
- Çekirdeklenme bölgelerini bloke ederek büyümeyi engellemesi
- Kaplama sonrası yüzeyde homojen olmayan yapılar meydana getirmesi.

Metallerin elektrokimyasal kaplamasında kullanılan katkı maddeleri Tablo 1.6'da sınıflandırılarak verilmiştir.

Tablo 1.6. Metallerin elektrokimyasal kaplamasında kullanılan katkı maddelerinin sınıflandırılması (Hoar, 2017)

Özellikler	Sınıflandırma
Kimyasal doğası	Organik bileşikler Anorganik bileşikler
Arayüzey etkinliği	Anyonik Katyonik İyonik olmayan
Parçacık boyutları	Moleküler Kolloidal
Katot üzerindeki adsorbsiyon mekanizması	Hızlı adsorpsiyon-desorpsiyon I.Sınıf parlatma (taşıyıcılar, kontrolajanları)Özgül adsorpsiyon II.Sınıf parlatma (dengeleyiciler, polarizörler)
Birikim üzerine etkileri	Dengeleyici ajanlar Parlatıcı ajanları

1.4.1.Katkı maddelerinin katodik birikim üzerine etkileri

1.4.1.1. Katodik birikimde tanelerin düzenlenmesi

Parlak ve pürüzsüz bir kaplama elde etmek için biriken metalin tane boyutunu düzenlemek gerekmektedir. Tanelerin düzenlenmesi sonucunda daha homojen yapıya sahip parlak kaplamalar üretilebilmektedir. Ancak burada tane boyutu oldukça önemli bir faktör olup tane boyutunun belirlenmesinde morfolojik ve kristalografik farklı analiz teknikleri kullanılmaktadır. Örnek olarak kaplamalarda biriken farklı türlerdeki metal tanelerin boyutu x ışını difraktometresi sonuçlarından elde edilen veriler ile ölçülebilir. Elde edilen sonuçlar ile birlikte Williamson Hall veya Debye Scherrer formülleri kullanılarak tane boyutu hesaplanabilir. Aşağıda verilen Denklem 1.3 Debye Scherrer formülünü ifade etmektedir.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1.3)$$

D= Ortalama kristalit boyu (nm)

k= Scherrer sabiti (kristalitin şekline bağlıdır, örneğin kübik simetrideli küresel kristal için k değeri 0,94'tür)

λ = X-ışınları dalga boyu (nm)

β = Maksimum tepe yüksekliğinin yarısının genişliği (FWHM değeridir). Scherrer eşitliğinde kullanılabilmesi için FWHM değerinin radyana çevrilmesi gerekir.

θ = Kırınım açısı

Elektrokimyasal metal kaplama prosesinde tane boyutunu etkileyecek iki faktör vardır. Bu faktörlerden birincisi akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğunun yüksek olması atomların yüzeylerinin aşırı derecede doygunluğa ulaşmasına yol açmaktadır. İkincisi ise elektrot yüzeyinde katkı maddelerinden dolayı meydana gelen safsızlıkların oluşturduğu etkidir. Bazı durumlarda katkı maddeleri metal yüzeyde safsızlıklar meydana getirmesine ve aktif yüzey alanının düşerek daha hızlı doygunluğa ulaşmasını sağlayabilir. Aynı zamanda çözelti içerisine eklenen katkı maddelerinin metal iyonlarıyla reaksiyona girmesi sonucunda metallerin tane büyümesini engellediği de görülmektedir. Tane boyutunun küçük olması ya da büyük olması istenilen mekanik özelliklere göre değişmektedir. Örneğin, Pb sulu çözelti içerisine Na-lignin sülfonat eklenerek elektrokimyasal kaplamada tane kalitesini iyileştirmek amaçlanmıştır. Na-lignin sülfonat kristal yapının büyümesini engeller ve böylece kurşunun çekirdeklenme oranının artmasını sağlamaktadır. Ancak her durum için Na-lignin sülfonat tane boyutunu düzenlemek için kullanılamaz. Çünkü seçilecek olan katkı maddesi elektrolitin türüne, uygulanacak sıcaklığa, potansiyele ve istenilen özelliklere uygun olması gerekir. Bunun için uygun katkı maddelerinin seçimi elektrodpozisyonda kritik önem taşımaktadır (Oniciu ve ark., 1991; Kerby ve ark., 1978; Krauss, 2014).

1.4.1.2. Katodun polarizasyonu

Kaplama hücrelerine sabit bir elektrik akımı uygulandığında katot ile referans elektrot veya anot arasındaki potansiyel farkı meydana gelmektedir. Elektrot yüzeyindeki katkı maddeleri potansiyel uygulanan elektrot üzerine absorblanarak veya indirgenecek olan katyonik türlere bağlanarak bu potansiyellerde değişiklikler meydana getirebilmektedir. Akım yoğunluğunun artması potansiyel farkın artmasına sebep olur ve bunun sonucunda

elektrot yüzeyinde ciddi oranda polarize olmuş katkı maddesi türevi iyonik yapı molekülleri birikebilir (Delayah ve ark., 1958).

Katkı maddeleri, metallerin elektrokimyasal kaplamasında kullanıldığında genellikle katodun polarizasyonunu arttırmakta olup aynı zamanda elektrot potansiyelinde elde edilen akımın yoğunluğunu azaltmaktadır. Roth ve Leidheiser (Roth ve ark., 1953), katkı maddeleri bulunan nikel kaplama banyosundaki katodik polarizasyonu ölçmüşlerdir. Aynı zamanda Watson ve Edwards ise nikel banyolarına kumarin, tiyoüre ve sakarin varlığındaki katodik polarizasyonu incelemiştir (Watson ve ark., 1957). Yürütülen araştırmalar sonucunda kumarin ve tiyoürenin, katkı maddesi içermeyen elektrolitlere göre polarizasyonu arttırdığı, sakarinin ise çok az etki gösterdiğini bulmuşlardır. Katot polarizasyonundaki artışın, Pb birikiminde tane boyutunu iyileştirmesine yol açtığı gözlemlenmiştir (Kerby ve ark., 1978; Krauss, 2014). Ayrıca elektrolitte artan sıcaklık, karıştırma hızı ve Pb konsantrasyonunun katot polarizasyonunu düşürebileceği de gözlemlenmiştir. Weiner ve Klein, siyanür kaplama banyolarında katodik polarizasyonu azaltabilecek bazı katkı maddelerinin olduğunu bildirmiştir (Oniciu ve ark., 1990). Burada Weiner ve Klein nikel kaplama banyosunda parlatıcı (tane boyutu küçültücü) katkı kimyasalı olarak tiyoüre kullanmıştır. Tiyoürenin 0,001M'den daha düşük bir konsantrasyonda kullanıldığında bile katot polarizasyonunu azalttığı rapor edilmiştir (Watson ve ark., 1957). Bazı durumlarda bir elektrolit içerisine birden fazla katkı maddesi de eklenebilir ve eklenen bu katkı kimyasallarının biri polarize diğeri ise depolarize davranarak total katodik polarize için gerekli potansiyel fark korunabilir.

1.4.1.3. Katmana katkı maddelerinin dahil edilmesi

Bir metalin elektrokimyasal kaplaması sırasında katkı maddeleri (genellikle dekompozisyona uğrayarak) tükenebilir bu yüzden işlem sırasında kaplama banyosundaki katkı maddelerinin konsantrasyonu korunmalıdır. Katkı maddelerinin tüketimi ise elektrokimyasal kaplama sırasında kaplama yapısına birikmesi sonucunda tüketilmektedir (Oniciu ve ark., 1991). Elektrokimyasal kaplama işlemi sırasında katkı maddelerinin tüketim oranının belirlenmesinde kullanılabilecek çeşitli teknikler bulunmaktadır. Bu tekniklere kütle spektrometresi ve radyoaktif izleme olarak örnek verilebilir. Radyoaktif izleme katkı maddelerinin kullanım oranlarını belirlemede kullanılan oldukça başarılı bir yöntemdir. Genellikle parlatıcı ve düzenleyici olarak eklenen katkı maddelerinin kimyasal yapı olarak

benzer bir radyoaktif izotop ile yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Kütle spektrometresi ise yukarıda da belirtildiği üzere katkı metallerinin tüketim oranının belirlenmesinde kullanılan tekniktir. Bunun haricinde kütle spektrometresi metal depozisyonu sırasında katkı maddelerinin birlikte birikmesini de incelemektedir. Biriken ürünlerin konsantrasyonunu temiz bir referans elektrot ile kıyaslama yöntemine dayanmaktadır. Örnek olarak bir çalışmada W ve Ir üzerine Pt elektrokimyasal kaplamasında eklenen kumarin ve toluen sülfonamid gibi katkı maddelerinin davranışları kütle spektroskopisi ile araştırılmıştır (Leisch ve ark., 1984).

Metallerin elektrokimyasal kaplaması sırasında katkı maddelerinin yapıya dahil edilmesiyle ilgili çeşitli teoriler bulunmaktadır. Bazı araştırmacılar katkı maddelerinin metal yüzeyine indirgenme olmadan birikebileceğini gösterirken (Watson ve ark., 1957), bazı araştırmacılar metal yüzeye indirgenme yolu ile birikebileceğini savunmuşlardır (Alesary ve ark., 2019). Eğer indirgenme ürünleri yüzeye daha az adsorbe olursa yüzeye tutunamadan banyoya geri çekilecektir. Eğer yüzeye daha fazla adsorbe edilirse yapıya tutunarak birikim sağlanmış olacaktır. Burada kritik nokta katkı tüketimi ile birleşme oranı arasındaki oranın neden önemli olduğunu açığa kavuşturmaktadır.

1.4.1.4. Katmandaki kristallerin yöneliminin değişmesi

Kaplamada metal kristallerinin yönelimi, kaplama koşulları ve banyo bileşimine bağlı olarak değişebilmektedir. Katkı maddeleri ise metal kristallerin yönelimini değiştirebilmektedir. Metal kristallerdeki bu yönelim X-ışını kırınımı kullanılarak belirlenebilir. Kristallerin yönelimindeki değişiklikler farklı büyüme hızları sonucu ortaya çıkabilir ve bu durumda farklı kristal görünüşlerine sebebiyet vermektedir. Büyüme oranındaki bu farklılığa ise büyük oranda katkı maddelerinin adsorbsiyonu sebep olmaktadır (Reddy, 1963).

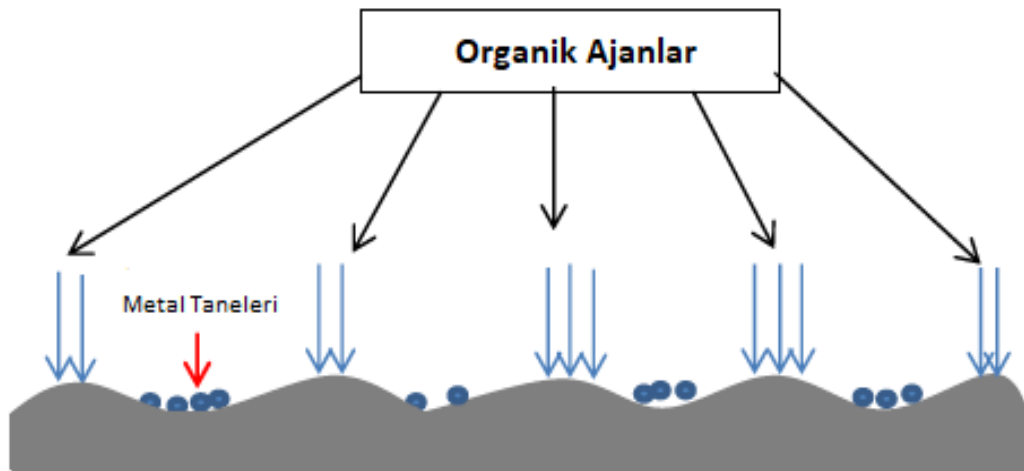
Kaplamalarda kristal yöneliminin kaplama parlaklığını değiştirebileceği net olarak bilinmemektedir. Ancak bazı araştırmacılar yaptıkları nikel kaplama sonucunda elde edilen lif şeklindeki parlak kaplamaların katkı maddeleri sayesinde gerçekteştiğini savunmuşlardır (Weil ve ark., 1960). Bununla birlikte metal kaplamada oluşan parlaklığın kristallerin düzlemine bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir. Ancak bir kaplamanın parlak renkte olması sadece katkı maddeleri ya da sadece kristal yönelimin etkisiyle olduğunu açıklamak doğru

olmaz. Bu yüzden metal kaplamalarda parlaklık özelliğinin meydana gelmesinde hem katkı maddeleri hem de kristal yönelmeleri rol oynamaktadır (Alesary ve ark., 2019).

1.4.2. Düzleştirme ve parlatma

1.4.2.1. Düzleştirme

Kaplama banyosuna katkı maddeleri eklenerek kaplamanın pürüzsüz bir hale getirilebildiği daha önce de bahsedilmiştir. Örneğin; nikel kaplama banyosuna eklenen çinkonun elektrokimyasal kaplamasında düzenli bir yapının elde edilmesi için polivinil alkol kullanılmıştır. Elektrokimyasal kaplama işleminde kullanılan elektrot mükemmel düzlüğe sahip değildir. Yüzeyinde mikro girintiler ve çıkıntılar mevcut olabilmektedir. Bu yüzeyleri düzleştirmek için Kardos (Kardos, 1973), ‘difüzyonel tesviye teorisi’ ile birlikte organik katkı maddelerinin elektrot yüzeyine adsorbe edilebileceğini açıklamıştır. Kardos’a göre organik katkı metallerini bulunduğu bölgelerde metal birimi gerçekleşmemektedir.



Şekil 1.7. Elektrot yüzeyinin yüksek noktalarında meydana gelen organik maddelerin adsorbsiyonu (Alesary, 2017)

Şekil 1.7’de organik katkı maddeleri elektrodun yüksek seviyelerine yerleşirken, metal tanelerinin ise elektrodun girinti bölgelerine yerleştiği gösterilmektedir. Tesviye ajanlarının ve metal tanelerinin de etkisiyle malzeme yüzeyindeki girinti ve çıkıntılar giderilerek düz bir yüzey elde edilmektedir.

1.4.2.2. Parlatma

Parlaklık, malzeme yüzeyindeki pürüzlülüğün 400 nm'den az olması sonucunda meydana gelen bir özelliktir. Malzemenin yüzey pürüzlülüğüyle doğrudan ilişkisi bulunan parlaklık özelliği görünür ışığı da iyi derecede yansıtmaktadır. Parlatma aynı zamanda bir çözeltinin görünür ışığın dalga boyundan daha küçük boyutta (400 nm) kristal biriktirme yeteneği olarak tanımlanabilir. Parlaklığın sadece kristal boyutuna bağlı olduğunu söylemek doğru olmaz. Yapılan çalışmalar sonucunda parlaklığın aynı zamanda kristallerin yönüne ve yönelimine de bağlı olduğu bulunmuştur (Oniciu ve ark., 1991). Bazı araştırmacılar asit banyolarında bulunan nikel ve bakıra kükürt bileşikler ve tiyoürenin eklenmesi sonucu elektrokimyasal kaplamada meydana gelen etkiyi incelemişlerdir (Turner ve ark., 1962; Gorbunova ve ark., 1965). İnceleme sonucunda ise bu bileşiklerin elektrot yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe edildiğini ve bunun sonucunda birikime büyük miktarda sülfürün dahil edilebileceğini buldular. Kruglikov ve arkadaşları bakır ve nikelin elektrokimyasal kaplama sonucunda ağırlıkça %5'ten daha fazla sülfür bulunduğunu tespit etmişlerdir (Turner ve Johnson, 1962). Bunun sonucunda Turner ve Johnson, bakır elektrokimyasal kaplamasında meydana gelen sülfür oluşumunun kristal büyümesini değiştirdiğini öne sürmüşlerdir.

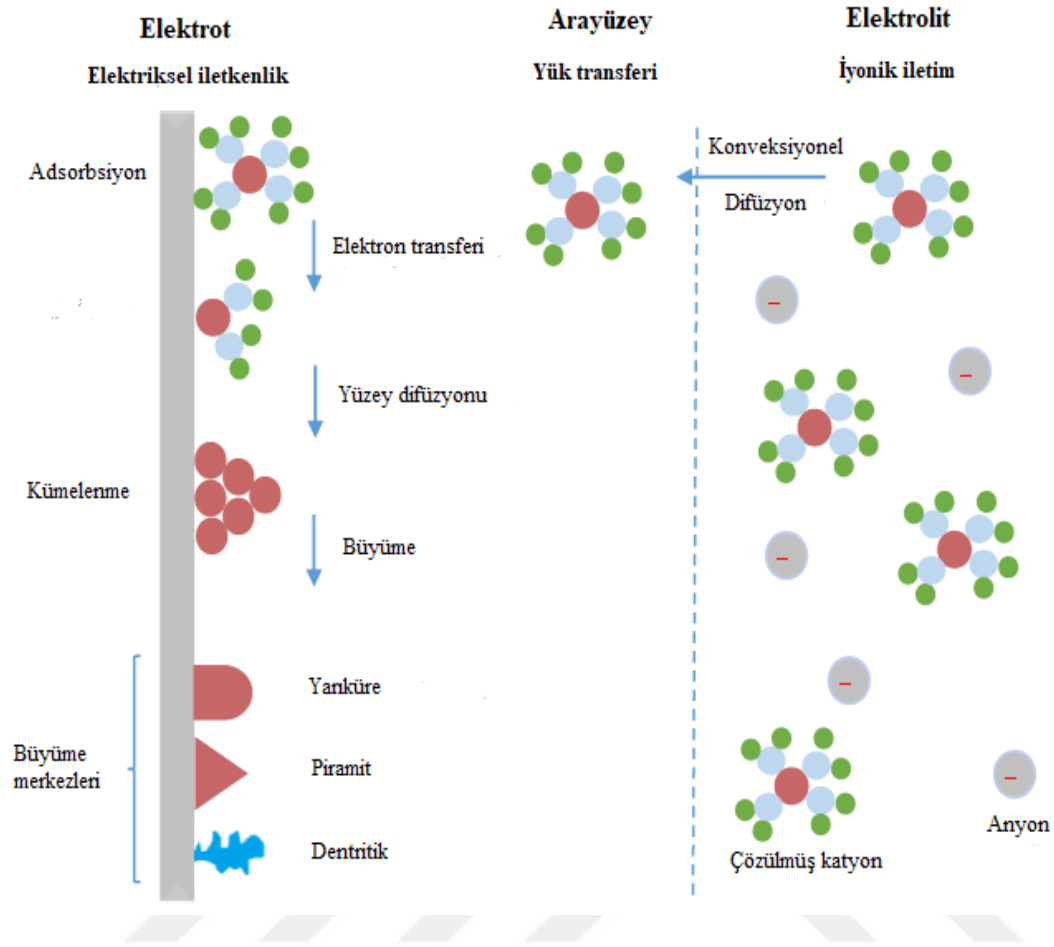
Raub ve arkadaşları ise asetilenik ve kükürt içeren farklı bileşik türlerinin nikel elektrokimyasal kaplaması üzerine olan etkisini incelemişlerdir (Raub ve ark., 1964). Çalışmada; polarizasyon şiddeti, akım-potansiyel eğrileri ve yüksek akım geçiş süreleri gibi parametreleri farklılaştırılarak kullanılmıştır. Burada kullanılan hem düzleştirme ajanlarının hem de parlatma ajanlarının katot üzerinde meydana gelebilecek birikmeyi engellediği belirlenmiştir. Aynı zamanda da düzleştirme etkisinin difüzyon ile kontrol edilebildiğini ancak parlaticı ajanların ise difüzyonel davranış göstermediklerini belirlemişlerdir. Aynı zamanda parlak yapının soluk yapılara göre düzenli bir kristal yapıya sahip olması gerekmediğini açıklamışlardır. Çünkü hem rastgele kristal yönelimi hem de düzenli kristal yönelimi olan yapılarda ayna parlaklığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak yapılan araştırmalar sonucunda kullanılan katkı maddeleri yapının kristal yönelimini değiştirebilmektedir. Ancak yapının kristal yöneliminin ya da düzeninin değişmesi yapının parlaklığını artırıp azaltmadığı konusunda bazı çelişkiler bulunmaktadır.

1.5. Elektrokristalizasyon

Metallerin elektrokimyasal kaplaması, bir elektrik alanı uygulandığında elektrot ve elektrolit arayüzlerinde meydana gelmektedir. Elektrokimyasal olarak ilerleyen metal kaplama işlemine elektrokristalizasyon denilmektedir. Bu proses hem bilim insanları hem de mühendisler tarafından büyük ilgi görmüştür. Elektrokristalizasyon, ayrıca bir yük transferi eşliğinde gerçekleşen kütle transferi olarak da açıklanabilmektedir (Azam, 2012). Elektrokristalizasyonda bazı parametrelere göre yapıdaki birikim miktarı farklılaşabilir. Örneğin; elektrolit banyosunun bileşiminin değiştirilmesi, uygulanan sıcaklık ve potansiyelin değişmesi sonucunda aşırı doymuş bir yapı elde edilmektedir. Uygulanan potansiyel, birikimin kontrolünde önemli rol oynar ve aynı zamanda kristalleşme sürecini de aşağıda verilen iki yolla etkiler;

- a) Uygulanan potansiyel metal elektrokimyasal kaplaması için çekirdeklenme tipini ve büyüme kinetiğini etkiler.
- b) Uygulanan potansiyel elektrot etrafında gelen reaksiyonları değiştirebilir. Bu da reaksiyona giren maddenin doğasını değiştirir.

Çoğu depozisyon işleminde yukarıdaki her iki etkiyi de gözlemlemek mümkündür.



Şekil 1.8. Elektrot yüzeyinde meydana gelen metal elektrokristalizasyonunu gösteren basitleştirilmiş diyagram (Alesary, 2017)

Elektrot yüzeyi ile iyonik bir iletken arasındaki reaksiyon, heterojen bir yük transfer reaksiyonudur. Bu reaksiyon Şekil 1.8’de gösterilen işlemler ile gerçekleşmektedir. Elektrokristalizasyon işlemi aşağıdaki proseslerde rol oynayabilir;

- Katodik, anodik veya hücresel reaksiyonların söz konusu olduğu durumlar;
- Kimyasal ya da elektrokimyasal adımların var olduğu durumlar;
- Çözücü içerisindeki iyonlar ve yüksüz türlerin bulunduğu durumlar;
- Katı bir fazın dönüşümü ya da kaybolması gibi durumlarda;
- Elektrotta kalan veya elektrolitte bulunan fazlar söz konusu olduğunda.

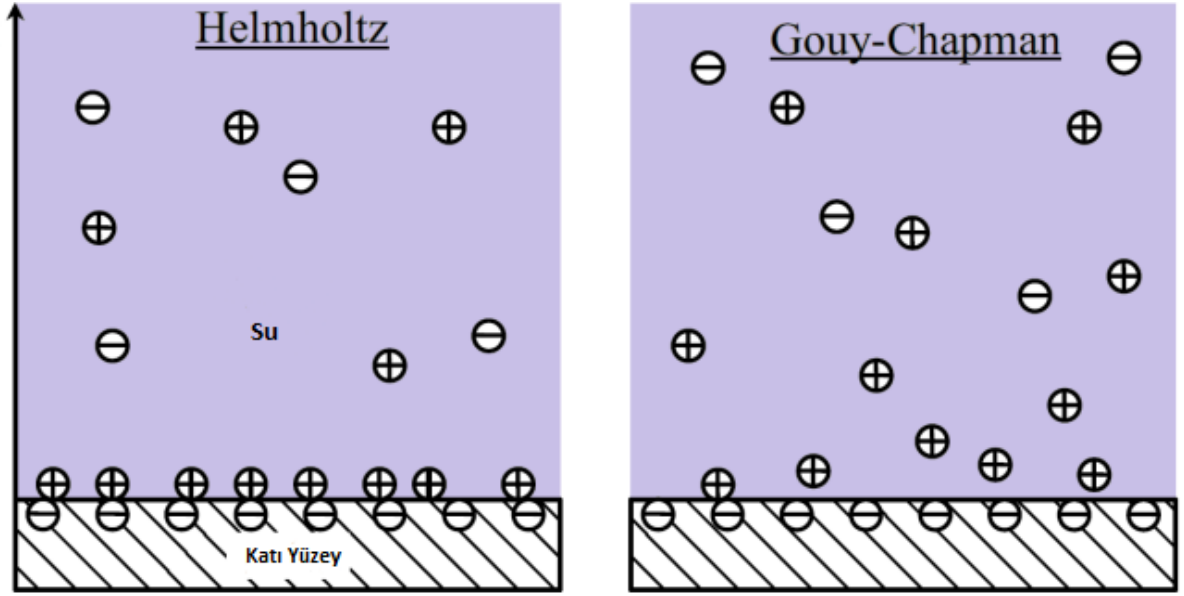
Elektrot arayüzünün yakınındaki arayüz katmanının değişmesi, elektrokristalizasyon süreçlerini etkileyebilir. Bu yüzden arayüz bölgeleri üçe ayrılmıştır. Bu bölgeler; elektriksel çift katman, konsantrasyon profili katmanı ve akışkan hızı katmanıdır (Alesary, 2017).

1.5.1. Elektriksel çift katman

Elektriksel çift katman, solüsyona uygulanan potansiyel fark nedeniyle çözelti ile temas eden yüzey arasında meydana gelmektedir (Randles ve ark., 1963). Elektrot yüzeyindeki yük değişimi sayesinde elektriksel çift katman oluşmaktadır (Cihangir, 2013). Coloumb yasasına göre substrat yüzeyinde mevcut olan yükler, kendilerine göre solüsyon içerisindeki mevcut olan zıt olan yükleri çekmektedir. Bunun sonucunda ise bazı iyonların konsantrasyonu substrat yüzeyinde artmaktadır. Solüsyona ya da sıvı çözeltiye daldırılan substrat yüzeyinin zıt yükler tarafından kaplanarak oluşan bu tabakaya literatürde elektriksel çift tabaka adı verilir. Elektriksel çift katman sıvı çözelti içerisindeki kolloidal taneciklerin davranışları ve substrat yüzeyin yakın bölgelerinde bulunan elektriksel potansiyel değişimler hakkında pek çok bilgi vermektedir (Alesary 2017).

1.5.1.1. Elektriksel çift tabaka modelleri

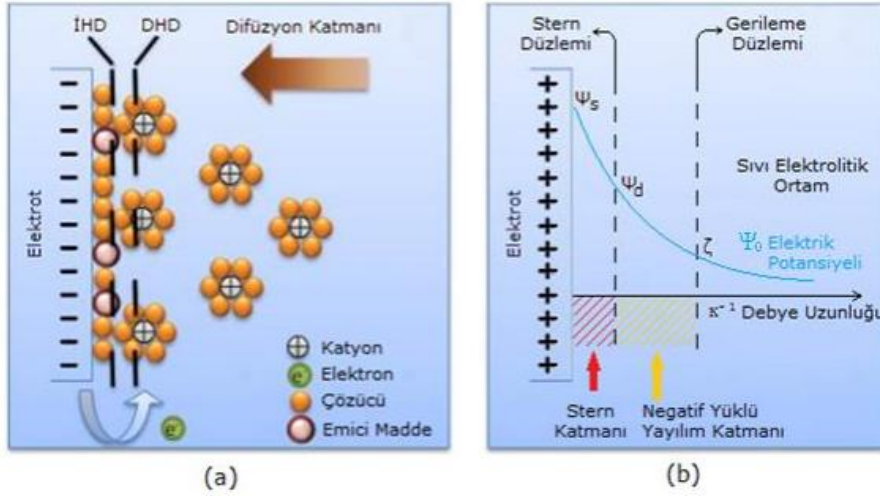
Literatürde elektriksel çift katman farklı şekillerde modellenmiştir. İlk modelleme 1879 yılında Helmholtz tarafından yapılmıştır. Önerilen en basit modelde düzlemsel yüzeyler göz önüne alındığında (Helmholtz katmanı) iyon katmanının doğrudan çözünen yüzeye bağlı olduğu ve burada ilk katmanda nötralize ettiği kabul edildi. Helmutz'un bu ilk teorik modelinden sonra Gouy ve Chapman tarafından geliştirilen model de iyonların termal hareketler içerdiğini ve yüzeyde atomların nötralize olmadığını belirtmiştir. Şekil 1.9'da 'Helmholtz' ve 'Gouy&Chapman' modellerinin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 1.9. Helmholtz ve Gouy-Chapman modelleri

1924 yılında Stern, Helmholtz ve Gouy&Chapman modellerini kapsayan elektrikleştirilmiş katı-sıvı arayüzeyi tarafından geliştirilen çift katman modeli oluşturulmuştur. Elektroda temas eden yüzey ile solüsyon arasında birden fazla katman olduğu ‘Gouy&Chapman ve Stern’ modeli tarafından desteklenmiştir (Chapman, 1913; Gouy, 1910).

Gouy&Chapman ve Stern modeline göre; elektrot üzerindeki yük, uygulanan potansiyele bağlı olarak negatif veya pozitif olabilir. Bu yük, yüzeye yakın bölgelerde yaklaşık $0,1\text{\AA}$ değerinde tabaka halinde bir kalınlık oluşturabilir. Gouy&Chapman ve Stern tarafından; elektrot yüzeyi ile iyonlar arasındaki etkileşimlerin, substrat ile kimyasal arasındaki etkileşimlerin solüsyon ısısı arasındaki dengeye dayandığını varsaydıkları yeni bir model önerildi. İyonlar spesifik olarak adsorbe edilmeyen bölgelerde, elektrostatik kuvvetler vasıtasıyla elektrot yüzeyi ile etkileşime girer ve bu reaksiyon sonucunda Helmholtz dış katmanı (DHD) oluşur. Çift katmanın şematik gösterimi Şekil 1.10’da verilmiştir.



Şekil 1.10. (a) İç ve dış Helmholtz düzlemleri (b) Elektriksel çift tabaka potansiyel değişimi (Dawib, 2013)

Şekil 1.10 a’da şematik görüntüsü verilen solüsyonda mevcut olan türler ile elektrot arasındaki ilişki gösterilmiştir. Elektrot ile solüsyon arasında heterojen bir reaksiyon gerçekleşmektedir ve bunun sonucunda elektrot yüzeyinde farklı türlerin adsorbsiyonu meydana gelmektedir. Şekil 1.10 a’da aynı zamanda ‘Dış Helmholtz Düzlemi’ ve ‘İç Helmholtz Düzlemi’ olarak iki adet düzlem gösterilmiştir. İç Helmholtz Düzlemi (IHP), metal elektrot ile türlerin çekirdeği arasındaki mesafe, olarak tanımlanabilir. İç Helmholtz düzleminde bulunan elektroda bitişik iyonlar kısmen elektrot üzerindeki yükü nötralize eder. Dış Helmholtz Düzlemi (DHD) ise elektrotta zıt yüklü olan çözünmüş iyonların elektroda en fazla iyon boyutunun iki katına kadar yaklaşabileceğini belirtmektedir. Şekil 1.10 b’de ise elektrik potansiyelleri Ψ_s ve Ψ_d sembolleri ile gösterilmiştir. Şekil 1.10 b’ de aynı zamanda elektriksel çift tabakada oluşan potansiyel değişimleri de gösterilmiş olup, elektrodun yükünün pozitif olduğu varsayılmıştır (Cura, 2015).

1.5.2. Konsantrasyon profili katmanı

Konsantrasyon profili katmanı, konvektif difüzyon sayesinde elektroda yakın arayüzeylerde türlerin azalması sonucunda meydana gelmektedir (Azam, 2012; Fickett, 1973). Solüsyona uygulanan akım değerinin artması sonucunda kütle taşınımı meydana gelecektir ve bunun sonucunda ise arayüzeydeki konsantrasyon sıfıra ulaşacaktır.

1.6. Metal Fazın Oluşumu

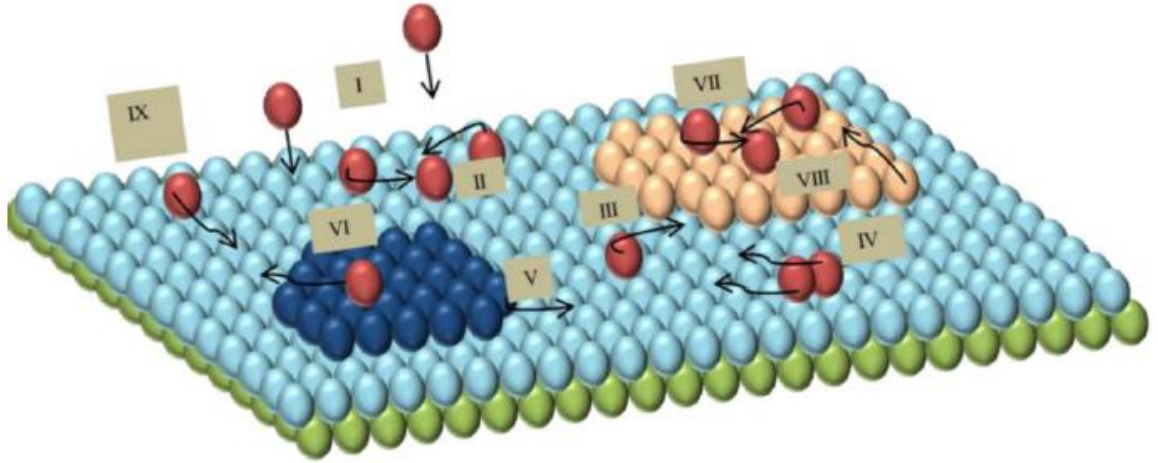
1.6.1. Çekirdeklenme

Substrat yüzeyinde metalin elektrokimyasal kaplaması, çekirdeklenme ve kristal büyümesi süreçleri vasıtasıyla gerçekleşmiş olur. Elektrokimyasal kaplamada mevcut olan akım yoğunluğu, tane boyutu, çekirdeklenme ve kristal büyümesini etkilemektedir. Genel olarak akım yoğunluğunun artması çekirdeklenme hızını da arttırmaktadır. Çekirdeklenme ve kristal büyümesi süreçlerinin oranlarına bağlı olarak kristal taneciklerin sayısı ve morfolojisi belirlenebilir. Çekirdeklenme oranının fazla olması durumunda ise daha ince taneli kristal taneleri elde edilebilir.

İyonların, elektrolitten substrat yüzeyine transferinde aktif bölgelerin boyutsal ve biçimsel yapısının önemli bir rol oynadığı söylenebilir. Aktif bölgeler, yüzeyin redüksiyon veya oksidasyonu, anyonların adsorbsiyonu veya desorbsiyonu, rekonstrüksiyon işlemleri veya çözücü molekülleri yoluyla oluşabilmektedir. Burada rekonstrüksiyon işlemi daha az kararlılığa sahip birçok metal ile yüzey atomlarının yer değiştirmesi olarak açıklanabilir. Silva ve Martins tarafından Au (111) rekonstrüksiyonu incelenmiştir (Silva ve Martins, 1998). Uygulanan negatif potansiyel ile birlikte yeniden kristalleşen yüzeyin, yeniden kristelleşmeyen yüzeye göre %4 daha yüksek atom yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur. Pozitif potansiyel uygulandığında ise yeniden kristalleşme sonlanır ve atomlar kafes üzerindeki konumlarına geri dönerler. Au (111) elektrodunun kristalografisi, anyonların (özellikle halojenürlerin) adsorbsiyonundan önemli derecede etkilenir (Silva ve Martins, 1998). Örneğin; pürüzlülük oranı elektrodun elektrokimyasal davranışını değiştirebilir.

1.6.2. Büyüme

Büyüme, monomerlerin yapıya sürekli eklenmesi yoluyla çekirdeğin genişlemesi olarak tanımlanabilir. Film morfolojisi ve mevcut yapısal özellikler (katmanın düzlüğü, mükemmelliği, arayüzey keskinliği), difüzyon işlemlerinin kinetiği ile kontrol edilen büyüme yapısı ile belirlenebilir. Yeni bir fazın oluşum sırasında meydana gelen farklı atomik süreçler Şekil 1.11’de gösterilmiştir (Alesary, 2017).



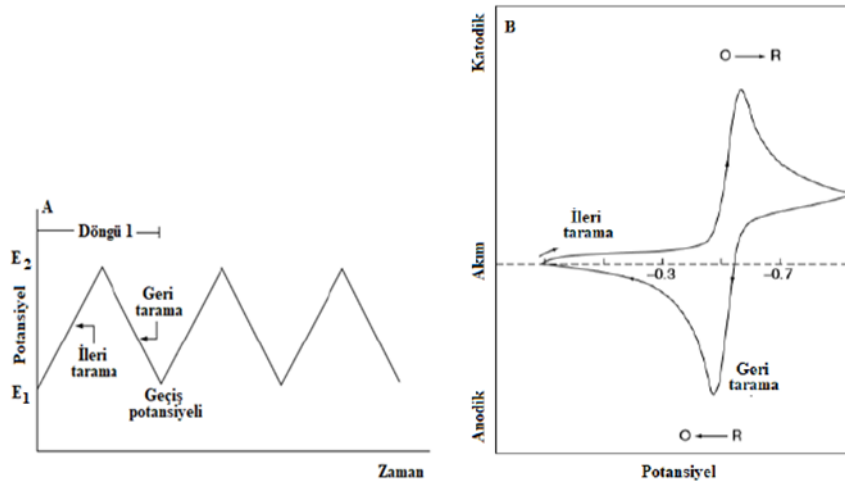
Şekil 1.11. Çekirdeklenme ve büyümenin şematik gösterimi **I)** Erişim **II)** Çekirdeklenme bölgesi **III)** Bölgeye bağlanma **IV)** Dimerin difüzyonu **V)** Bölgeden ayrılma **VI)** Alt katmana difüzyon **VII)** İkinci katmana bağlanma ve çekirdeklenme **VIII)** Kenar boyunca difüzyon (Azam, 2012)

Uygulanan potansiyel ve yüzey enerjisindeki fark, çekirdeklenme ve büyüme oranını fazlasıyla etkiler. Temel olarak üç temel büyüme düzeni vardır. Bu büyüme düzenleri; tekli çekirdeklenme, çoklu çekirdeklenme ve kontrollü çekirdeklenmeye ayrılabilir.

1.7. Elektrokimyasal Analiz Yöntemi ile Çözeltilerin Potansiyel Davranışlarının İncelenmesi

1.7.1. Dönüşümlü voltametri tekniği (CV)

Dönüşümlü voltametri, elektrokimya alanında en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Temelde bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üzere üç adet elektrot bulundurmaktadır. Dönüşümlü voltametri analizinde, başlangıç ve bitiş potansiyel aralığının belirlenmesiyle birlikte istenilen tarama aralığında ve hızında analizler yapılabilmektedir. Analizde çalışma elektroduna uygulanan potansiyel E_1 'den E_3 'ye doğru ve E_2 'den E_1 'e doğru taranırken akım değişimleri ölçülür. Eğer tarama E_1 potansiyelinden başlayıp E_2 potansiyelinden sonra tekrar E_1 potansiyeline geri dönüş veya herhangi bir E_3 potansiyeli üzerinde tarama sağlıyorsa bu dönüşümlü voltametri adını almaktadır.

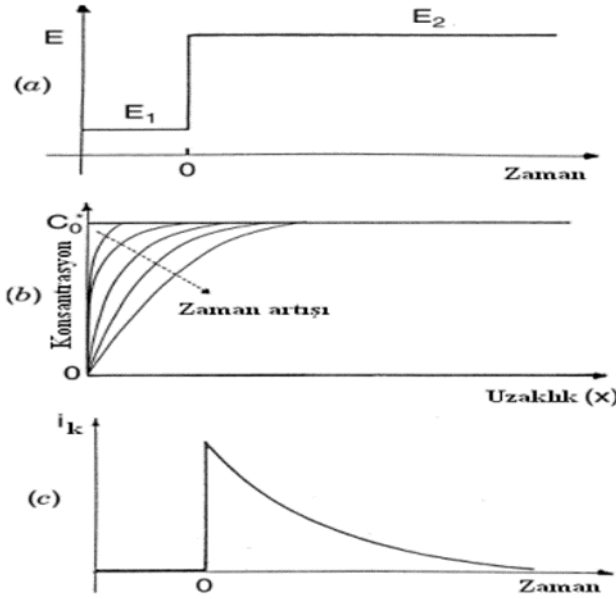


Şekil 1.12. A. Dönüşümlü voltametri yönteminde potansiyelin zamanla değişimi B. Dönüşümlü voltametriye ait voltamogram (Wang, 2000)

Şekil 1.12 A’da dönüşümlü voltametri tekniğinde uygulanan tarama hızı şematik olarak gösterilmiştir. Çalışma ve referans elektrot arasında belirlenen tarama hızı parametresi değiştirilerek reaksiyon mekanizması hakkında bilgi edinilebilir. Reaksiyonun difüzyon ya da adsorbsiyon kontrollü olduğu tarama hızlarındaki değişimin pik akımına etkisine bakılarak ulaşılabilir. Eğer elektroaktif tür ve çalışma elektrodu arasında gerçekleşen elektron transferi elektrot yüzeyinde gerçekleşirse adsorbsiyon kontrollü proses, elektrot arayüzeyinde ya da çözelti arayüzeyinde gerçekleşirse difüzyon kontrollü proses olarak adlandırılmaktadır. Şekil 1.12 B’de ise kütle transferinin olduğu bir türün farklı potansiyel aralıklardaki davranışlarını göstermektedir (Aydar, 2019).

1.7.2. Krontamperometri tekniği (CA)

Krontamperometri, çalışma elektrotunun potansiyelinin (E_1), elektron aktarım hızının yüksek olduğu bir potansiyele (E_2) ani olarak değiştirilmesi ile birlikte akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan bir tekniktir. Akımın zamanla değişimini izlendiği bu teknikte E_2 potansiyelinin belirli bir süre sabit tutulmaktadır. Krontamperometri tekniği ile belirlenen; akım-zaman ilişkisi, potansiyel-zaman ilişkisi ve konsantrasyon-zaman ilişkisi Şekil 1.13’te verilmiştir.



Şekil 1.13. Kronoamperometrik çalışmalarda (a) Potansiyel-zaman dalga biçimi (b) Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi (c) Akım zaman değişimi

Akım-zaman ilişkisinin değişimi Cottrell eşitliği ile belirlenmektedir.

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (1.4)$$

Bu denkleme göre; kronoamperometri tekniği kullanılarak elektrot reaksiyon mekanizması belirlenebilir, elektron aktarım reaksiyonun hız sabiti hesaplanabilir, kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir, elektrotta adsorbsiyon meydana gelip gelmediği belirlenebilmektedir (Telli, 2011).

1.8. Bu Tezin Amacı

Bu tezin temel amacı DES içerisinde üretilen saf nikel ve çinko kaplamanın fiziksel ve morfolojik özelliklerini katkı kimyasalları kullanarak geliştirmektir. Aynı zamanda

kullanılan katkı kimyasallarının DES'lerin fiziksel ve potansiyel özelliklerini ne derecede etkilediği belirlemek de bu tez çalışmasının amaçlarından birisidir.

Elektrokimyasal kaplama oldukça yaygın olarak kullanılan bir yüzey modifikasyon yöntemidir. Metallerin elektrokimyasal olarak kaplaması sulu elektrolitler, eriyik tuzlar ve iyonik sıvılar ile yapılabilmektedir, ancak bu tür çözeltilerin; sınırlı potansiyel penceresine sahip olması, yüksek maliyette olması, elektrot yüzeyinde pasivasyon meydana getirmesi vb. dezavantajları bulunmaktadır. Son yirmi yıl içerisinde literatürde baskın hale gelen derin ötektik çözücüler (DES'ler) iyi bilinen iyonik sıvı (örneğin BMIM, CMIM) ve sulu elektrolitlere karşı pek çok avantaj sağlamaktadır. Bu avantajlar; düşük maliyetli olmaları, yüksek çözücü özellik göstermeleri, toksik ve kanserojen etkiye sahip olmamaları, geniş bir elektrokimyasal potansiyel aralığında stabil olarak çalışabilmeleri vb. olarak sıralanabilir. Bu yüzden DES'ler elektrokimyasal kaplamada mevcut olan bazı problemleri giderme konusunda en önemli alternatif aday çözeltiler arasında gösterilmektedir. Bu tez çalışmasında ise planlanmış DES'lerin literatürde dekalare edilen üstün özellikleri elektrokimyasal çalışmalar için incelemeye alınacaktır.

Literatürde DES'ler kullanılarak nikel ve çinko elementlerinin elektrokimyasal kaplaması yapılmıştır (Abbott ve ark.,2018; Hillman ve ark., 2022). Yapılan elektrokimyasal kaplama işlemlerinde kaplamaların fiziksel ve morfolojik özelliklerini geliştirmek amacıyla katkı maddelerini yapıya dahil ederek kullanılmaya başlanmıştır (Alesary, 2019). İyonik sıvılarda ve derin ötektik çözücülerde katkı maddelerinin kullanımı kısıtlı olarak incelenmiştir. Bu yüzden bu tez çalışmasında bazı katkı maddelerinin nikel ve çinko kaplamalar için etkisi incelenmiştir. Elektrokimyasal kaplama ile üretilen saf Ni ve Zn kaplamaların, katkı maddeleri eklenerek yapılan Ni ve Zn kaplamalara göre sertliği, yüzey pürüzlülüğü, kalınlığı, tane boyutu, kristal yönlenmeleri vb. özellikleri karşılaştırılarak incelenmiştir. DC güç kaynağı kullanılarak yapılan elektrokimyasal kaplama işlemlerinde aynı zamanda sıcaklık, karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun da etkileri gözlemlenmiştir. Birikim işlemi yumuşak çelik yüzeyine yapılmıştır. Saf yumuşak çelik üzerine Ni ve Zn birikimi yapılmış olup mevcut yumuşak çelik arasındaki fark bu süreçte incelenmiştir. Elektrokimyasal kaplama işlemi için molar olarak 1:4 oranında $ZnCl_2:EG$ karışımı ile molar olarak 1:4:0,4 oranında $ChCl:EG:0,4M NiCl_2.6H_2O$ olmak üzere iki farklı ana DES çözeltisi belirlenmiştir. DES'lerde oldukça yaygın olarak kullanılan etilen glikol ve kolin klorür; düşük maliyetli, yüksek potansiyel aralığına sahip ve iyi bir çözücüdür. Elektrokimyasal kaplaması yapılacak olan metallerin katyon kaynakları DES içinde

tamamen çözünebilen $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve ZnCl_2 tuzlarından sağlanmış, katkı maddeleri olarak ise; amonyum klorür (NH_4Cl), PHT (potasyum hidrojen tartarat) ve SCT (sodyum sitrat tribazik) kullanılmıştır. Sonuç olarak bu tez çalışmasının temel amacı derin ötektik çözücüler (DES) içerisinde elektrokimyasal yöntemler kullanılarak Zn ve Ni metalleri için katkı maddelerinin etkilerinin incelenmesidir.



2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışması süresince DES'lerin hazırlanması, katkı kimyasallarının eklenmesi ve temizleme gibi adımlarda bazı kimyasallar kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların tümü analitik saflıkta olup, bu kimyasalların adları, kullanım amaçları, markaları ve menşeleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal Madde	Kullanım Amacı	Marka-Menşei
Nikel Klorür Hekzahidrat (NiCl₂.6H₂O)	DES'lerin hazırlanmasında kullanıldı	Merck, Almanya
Çinko Klorür (ZnCl₂)	DES'lerin hazırlanmasında kullanıldı	Carlo Erba Reagenti, Fransa
Etilen Glikol (EG)	DES'lerin hazırlanmasında kullanıldı	Bio-Rad, USA
Kolin Klorür (ChCl)	DES'lerin hazırlanmasında kullanıldı	Sgonek, Çin
Sodyum Sitrat Tribazik (SCT) (C₆H₅Na₃O₇)	DES'lere katkı maddesi olarak eklendi	AFG Bioscience, USA
Potasyum Hidrojen Tartarat (PHT) (KC₄H₅O₆)	DES'lere katkı maddesi olarak eklendi	Acros Organics, İspanya
Amonyum Klorür (NH₄Cl)	DES'lere katkı maddesi olarak eklendi	Sigma-Aldrich, USA
Etil Alkol	Temizleme işlemleri için kullanılmıştır	Aromel Kimya, Türkiye

2.2. Kullanılan Cihazlar ve Teknikler

Tez çalışması süresince DES'lerin hazırlanışı, elektrodun hazırlanması, elektrodun kaplanması, kaplama sonrası karakterizasyonların yapılması aşamalarında birçok cihazdan faydalanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan cihazların genel bilgisi, markası, görseli ve uygulama alanı materyal ve metot kısmında belirtilmiştir.

2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS)

SEM, görüntü oluşturmak için ışık yerine elektronların kullanımıyla büyük ölçüde büyütülmüş görüntü üreten bir araçtır (URL-2). Taramalı elektron mikroskopları, elektron tabancasından salınan elektronların numune yüzeyine gönderilmesi sonucunda algılayıcılar tarafından işlenerek görüntü oluşumu sağlanmaktadır. EDS ise bir yapı veya numune hakkında elemental kompozisyonu belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. EDS yöntemi taramalı elektron mikroskopunda kullanılan bir tekniktir. Numune veya yapı üzerine elektron demeti gönderilerek yapılan işlemidir (URL-3). Tez çalışmasında elektrot yüzeyine yapılan kaplamanın görüntülerini, ağırlıkça oranlarını, tane boyutlarını, tane yapısını ve yüzey morfolojisini belirlemek için Hitachi SU3500 cihazı kullanılmıştır.



Resim 2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) cihazı

2.2.2. X-ışını difraktometresi (XRD)

X-ışını difraktometresi veya XRD, malzemelerin moleküler veya atomik yapılarını analiz etmek amacıyla kullanılan bir tekniktir. Tahribatsız yöntem olan XRD, tamamen veya kısmen kristal olan malzemeler ile etkili bir şekilde çalışmaktadır (URL-4). Kristalleşmiş atomlar üzerine gönderilen X-ışını demetlerinin çeşitli yönlerde kırınımı sonucunda yansıyan ışınların açılarının ve genliklerinin ölçülmesi yöntemine dayanmaktadır. Bunun sonucunda malzemenin kristal yapısı, kimyasal bağları, kristal yapıdaki düzensizlikler vb. çeşitli bilgiler elde edilebilir. Tez çalışmasında x ışını difraktometresi (XRD) kullanılarak üretilen kaplamaların moleküler ve atomik yapıları analiz edilmiştir. Analizleri gerçekleştirmek için Rigaku MiniFlex-600 cihazı kullanılmıştır.



Resim 2.2. X-ışını difraktometresi (XRD)

2.2.3. Potansiyostat

Potansiyostat, elektrokimyasal bir hücre içerisine yerleştirilen elektrotlar vasıtasıyla elektrotların veya çözeltilerin davranışlarının incelenmesinde kullanılan bir cihazdır. Potansiyostat cihazları; analitik kimya, elektrokimya, pil araştırmaları, korozyon araştırmaları, kimyasal sentez ve biyoloji gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır (URL-5). Farklı alanlarda kullanılmasından dolayı potansiyostat cihazlarının bünyesinde birçok teknik mevcuttur. Bu tez çalışmasında ise DES'lerin potansiyel aralıkları ve kaplama

davranışlarının incelenmesinde Gamry Instruments Interface 1010E cihazı bünyesinde bulunan dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılmıştır. Kullanılan her iki teknikte de çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üzere üç elektrotlu sistem ile analizler yapılmıştır. Potansiyometrik ölçümlerde çalışma elektrotu olarak %99,9999 saflıkta platin, karşıt elektrot olarak %99,999 saflıkta platin ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanılmıştır.



Resim 2.3. Potansiyostat cihazı

2.2.4. Doğru akım (DC) güç kaynağı

DC güç kaynağı, alternatif akımı (AC) doğru akıma (DC) dönüştüren ve yalnızca doğrusal yönde giden bir cihazdır. Çoğu elektronik cihaz ve devre DC güç kaynağıyla çalışmaktadır. DC güç kaynakları, akım ve gerilimin kontrol altında bulundurulması gereken endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (URL-6). Yapılan tez çalışmasında ise Gwinstek marka DC güç kaynağı kullanılmıştır. Elektrokimyasal kaplama işleminde kullanılan güç kaynakları, anot ve katodun kablo bağlantılarının yapılması sonucunda miliamper hassasiyetinde istenilen akımın verilmesine yardımcı olmaktadır. Belirlenen akım değerinin girilmesiyle birlikte voltaj ve akım değerleri dijital ekranda gözlenebilir. Elektrota belirli bir süre doğru akım verilmesi sonucunda ise elektrot yüzeyinde birikim meydana gelmektedir. Tez çalışmasında elektrokimyasal kaplama için kullanılan güç kaynağı Resim 2.4'te verilmiştir.



Resim 2.4. Doğru akım ‘Gwinstek’ kaplama cihazı

2.2.5. Optik mikroskop

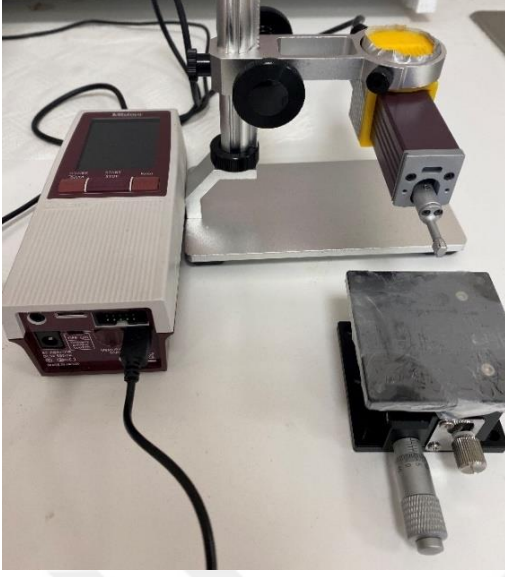
Optik mikroskop, numunelerin veya nesnelerin büyütülmüş görüntülerini incelemek amacıyla kullanılan bir cihazdır. Görünür ışık ve mercek sistemi kullanılarak büyütülmüş görüntü sağlayan optik mikroskoplar temelde basit gibi gözükseler de çok karmaşık bir yapıya da sahip olabilir. Farklı büyütme oranlarına sahip lenslerin kullanılmasıyla birlikte istenilen büyütme oranlarında birçok sayıda inceleme yapmak veya görüntü almak mümkündür. İncelenen nesne veya numunenin bir tablaya yerleştirilmesi sonrasında yüzeye uygulanan ışığın ve belirli büyütme oranına sahip lenslerin kullanımıyla birlikte bir veya iki göz merceği aracılığıyla gözlemlenebilir (URL-7). Bu tez çalışmasında ise kronoamperometri tekniği sonrası elektrot yüzeyinin görüntüsü ve elektrokimyasal kaplama sonrasındaki üretilen kaplamaların görüntüleri Sony IMX485 sensöre sahip Philips Coaxial ışık ve Nikon L plan lenslerle donatılmış optik mikroskop ile incelenmiştir. Optik mikroskop kullanılmasının bir diğer sebebi SEM cihazının çalışma odasının 15 cm uzunluğundaki çalışma elektrotlarını incelemek için yeterli büyüklüğe sahip olmamasıdır.



Resim 2.5. Optik mikroskop

2.2.6. Kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı

Kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazları, malzeme yüzeyinde mevcut olan pürüzlülüğü ve malzeme yüzeyine yapılan kaplamaların kalınlıklarını ölçmek için kullanılan bir araçtır. Hassas bir probun malzeme yüzeyinin taraması sonucunda prob hareketlerinin etkisiyle birlikte pürüzlülük ve kalınlık ölçümü gerçekleşmiş olunur. Kullanımı oldukça basit ve taşınabilir özelliği olan bu cihazlar bilimsel, endüstriyel vb. birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise üretilen kaplamaların kalınlık değerleri ve yüzey pürüzlülüğü analizleri Mitutoyo SJ-210 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Resim 2.6. Kalınlık ve pürüzlülük ölçüm cihazı

2.2.7. Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı

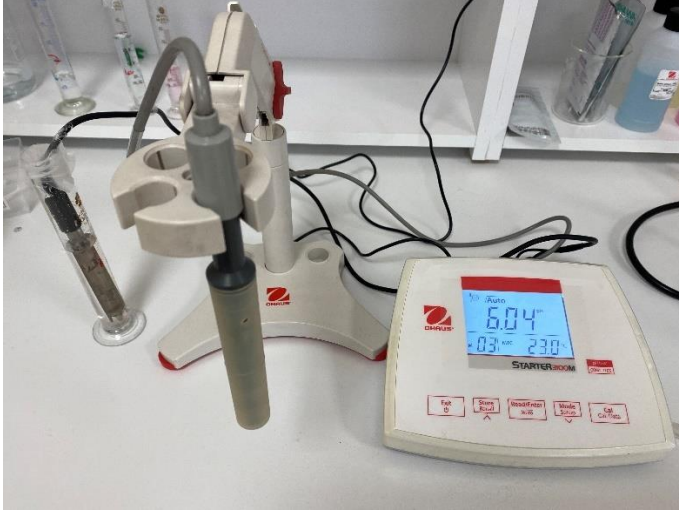
Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazları, sıvı bir solüsyonun elektriksel iletkenlik davranışlarının incelenmesinde kullanılan bir cihazdır. Laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılan bu cihazlar genel olarak monitör, prop ve prop içerisindeki dört elektrottan oluşmaktadır. Cihazda kullanılan proplar genellikle silindirik, elektrotlar ise eş merkezli olarak düzenlenmiştir. İletkenlik değerleri genel olarak elektrotlar arasındaki mesafe ile ölçülmektedir (URL-8). Tez çalışmasında üretilen derin ötektik sıvıların elektriksel iletkenlik davranışları ise Thermo Scientific Orion cihazı ile ölçülmüştür.



Resim 2.7. İletkenlik ölçüm cihazı

2.2.8. pH metre cihazı

pH metre cihazı, sıvı bir solüsyonun asidik ve bazik davranışlarını incelemek için kullanılmaktadır. Cihaz temel olarak monitör, solüsyona daldırılan pH probu ve referans pH elektrodu olmak üzere üç bileşene ayrılmaktadır. Prop içerisinde genellikle ölçüm elektrotu ve referans elektrot olmak üzere iki elektrot bulunmaktadır. Cihaz, pH değerini ölçmek için potansiyel farkı kullanarak test edilen çözeltinin ürettiği elektrik potansiyelini (gerilim) ölçerek çalışır (URL-9). Bu tez çalışmasında ise üretilen derin ötektik sıvıların (DES) asidik ve bazik davranışlarının incelenmesinde Resim 2.8’de verilen Ohaus Starter 3100M cihazı kullanılmıştır.



Resim 2.8. pH metre cihazı

2.2.9. Kullanılan Diğer Cihazlar

Tez çalışması süresince bazı yardımcı cihazlar kullanılmıştır. Kimyasalların tartımında hassas terazi (A&D GH-252), DES'lerin belirli sıcaklıkta karıştırılmalarında manyetik karıştırıcı (Witeg MSH-20D), kaplama hücresinde elektrotların yerleştirilmesi amacıyla tasarlanan parçanın üretiminde Flashforce Adventurer marka 3D yazıcı, elektrot yüzeyine yapılan kaplamanın boyut ölçümlerinde dijital kumpas (Mitutoyo) kullanılmıştır. Potansiyostat cihazında dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri için üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak Alfa Aesar marka %99,9999 saflıkta Pt, karşıt elektrot olarak Alfa Aesar marka %99,999 saflıkta Pt, referans elektrot olarak ise el yapımı Ag kullanılmıştır.

2.3. Derin Ötektik Sıvıların (DES) Hazırlanışı

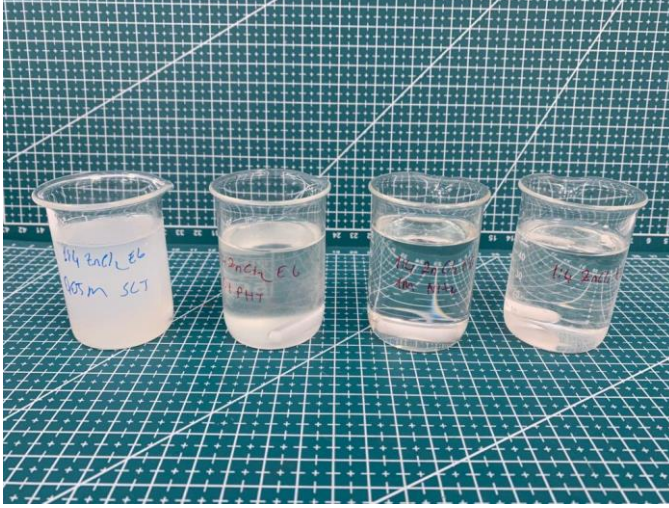
Elektrokimyasal kaplama işlemine geçilmeden önce derin ötektik sıvıların (DES) hazırlanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Son zamanlarda nikel ve çinkonun elektrokimyasal kaplama çalışmaları kolin klorür, üre ve etilen glikol bileşimli sıvılarda gerçekleştirilmiştir (Abbott ve ark., 2011; Abbott ve ark., 2013). Bu tez çalışmasında ise literatür taraması yapılarak (Güngör, 2022; Alesary, 2017; Abbott ve ark., 2013) ve Tübitak 120Z733 no'lu proje kapsamında gerçekleşen laboratuvar çalışmaları sonucunda yüksek çözücü özelliğe

sahip T1 ve T2 kodlu iki ana DES ve üç farklı katkı maddeleri belirlenmiştir. T1 çözeltisi molar olarak 1:4 oranında $ZnCl_2:EG$ karışımı ile, T2 çözeltisi molar olarak 1:4:0,4 oranında $ChCl:EG:NiCl_2 \cdot 6H_2O$ karışımı ile hazırlanmıştır. T1 ve T2 çözeltileri hazırlanmadan önce 50mL'lik beherler saf su ve alkol ile temizlendikten sonra kurutulmuştur. Temizlik ve kurutma işlemleri sonrasında ise çözeltiler hazırlanmaya başlanmıştır. Literatürde mevcut olan ticari kaplamalarda genel olarak kaplama banyosu yüksek sıcaklıklarda (örneğin 80 °C) hazırlanmaktadır (Juma 2016). Farklı çalışmalarda ise 60 °C sıcaklık değerinde de DES'ler hazırlanmıştır (Juma ve ark., 2021). Karıştırma işlemleri için genel olarak oda sıcaklığının üzerinde sıcaklık değerleri seçilmiştir. Bunun sebebi sıcaklığın artmasıyla viskozite azalır ve sonuç olarak iletkenlik artmaktadır. Üretilen DES'lerin birçoğunun viskozitesinin yüksek olması dolayısıyla hazırlanma işlemleri 75 °C ve 450 (devir/dakika) karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir (Juma 2016; Karim 2016). Sonuç olarak DES'ler kullanılan kimyasalların erime ve bozunma sıcaklığı altında 75°C'de, homojen karışım sağlamak adına 450 devir/dakika karıştırma hızında, türler arası kimyasal bağlanmanın ve homojen karışımın olması adına 24 saat sürede gerçekleştirilmiştir. T1 çözeltisi için gereken tüm bileşenler 50mL'lik beherin içerisine atıldıktan sonra manyetik karıştırıcıda 75°C ve 450 devir/dakika karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. T2 çözeltisinde ise gerekli tüm bileşenler 50mL'lik beherin içerisine atıldıktan sonra 75°C ve 450 karıştırma hızında (devir/dakika) 24 saat karıştırılmıştır. Ana DES olarak hazırlanan T1 ve T2 çözeltilerinin her birine SCT ($C_6H_5Na_3O_7$), PHT ($KC_4H_5O_6$), amonyum klorür (NH_4Cl) olmak üzere üç farklı katkı kimyasalı eklenmiştir. T1 ve T2 ana DES'leri ile katkı maddeleri eklenerek oluşturulan DES'lerin bileşimlerine çalışma takibi açısından kolaylık olması için belirli kısa kodlamalar ile adlandırma yapılmış ve oluşum proseslerinin özeti Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Derin ötektik sıvıların kimyasal bileşenleri ve üretim parametreleri

Kod Adı	Kimyasal Bileşim	Karıştırma Sıcaklığı (°C)	Karıştırma Hızı (devir/dakika)	Karıştırma Süresi (saat)
T1	ZnCl ₂ :EG (1:4)	75	450	24
T1P	ZnCl ₂ :EG (1:4) + 0,01M PHT	75	450	24
T1S	ZnCl ₂ :EG (1:4) + 0,05M SCT	75	450	24
T1N	ZnCl ₂ :EG (1:4) + 1M NH ₄ Cl	75	450	24
T2	ChCl:EG (1:4) + 0,4M NiCl ₂ .6H ₂ O	75	450	24
T2P	ChCl:EG (1:4) + 0,4M NiCl ₂ .6H ₂ O + 0,01M PHT	75	450	24
T2S	ChCl:EG (1:4) + 0,4M NiCl ₂ .6H ₂ O + 0,05M SCT	75	450	24
T2N	ChCl:EG (1:4) + 0,4M NiCl ₂ .6H ₂ O + 1M NH ₄ Cl	75	450	24

Tablo 2.2'deki parametrelere göre derin ötektik sıvılar (DES'ler) homojen olarak karıştırılmıştır. Çinko ve nikel çözeltilerinin homojen olarak karıştırılmış olan görüntüleri Resim 2.9 ve Resim 2.10'da verilmiştir. Oluşturulan çözeltilerden homojenliğin kısmen ortadan kalktığı tek çözelti T1S olarak kaydedilmiştir.



Resim 2.9. Homojen olarak karıştırılmış T1, T1P, T1S ve T1N kodlu çözeltiler



Resim 2.10. Homojen olarak karıştırılmış T2, T2P, T2S ve T2N kodlu çözeltiler

2.4. Elektrot Hazırlama

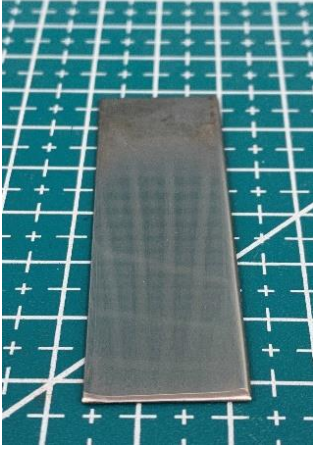
Tez çalışmasında elektrot olarak (kaplama yapılacak yüzey); üretim kolaylığı, hızlı temin edilmesi ve ucuz olması ile bilinen aynı zamanda kaplanması oldukça zor olarak literatürde yer bulmuş sıcak haddelenmiş yumuşak çelik seçilmiştir. Soğuk haddelenmiş yumuşak çeliğin elektrokimyasal kaplanması paslanmaz çeliğe göre bir derece daha zor olsa da sıcak haddelenmiş çelik ile karşılaştırıldığında oldukça kolaydır. Bununla birlikte, soğuk haddelenmiş yumuşak çelik hazırlama prosesinin uzunluğu ve ek maliyetleri sebebi ile hem

temin açısından daha yavaş hemde maliyet açısından daha dezavantajlıdır. Yumuşak çelikler paslanmaz çeliklere göre yapısında daha az oranda karbon bulundurmasının yanı sıra aynı zamanda alaşımlandırılmamış bir çelik türüdür. Bu yüzden yumuşak çeliğin sertliği, dayanımı ve korozyon direnci paslanmaz çeliğe göre düşüktür. Karbon miktarının arttırılması, alaşımlandırılma yapılması, ısıtıl işlem uygulanması ya da kaplama yapılması bu çeliğin bazı eksik olan özelliklerini arttırmaktadır. Yumuşak çelik; otomotiv, havacılık, deniz araçları, yapı malzemeleri vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılması sebebiyle ve belirli özelliklerinin kısıtlı olmasından dolayı tez çalışmasında kaplama yapılacak elektrot yumuşak çelik olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan yumuşak çelik elektrotlar genel olarak 18 mm eninde ve 50 mm boyunda hazırlanmıştır.



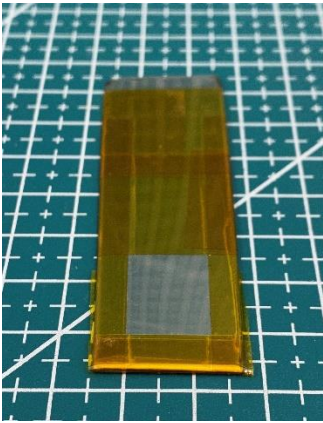
Resim 2.11. Yumuşak çelik elektrot

Yumuşak çelik elektrodun kaplamaya hazır hale gelebilmesi için yüzey kirliliklerinden ve paslanmalardan arındırılması gereklidir. Bunun için elektrot yüzeyine belirli kademe sırasıyla zımparalama işlemleri yapılmıştır. Zımparalama ve parlatma işlemleri için sırasıyla 1000, 2000, 3000, 5000 ve 7000'lik kademelerde zımpara kağıtları kullanılmıştır. Sırayla uygulanan zımparalama kademelerinden sonra yüzey parlak ve ayna gibi olduktan sonra zımparalama işlemi tamamlanmıştır. Son olarak ise zımparalanmış yüzey saf su ve alkol ile temizlendikten sonra kurutularak bir sonraki aşama için hazır hale gelmiştir.



Resim 2.12. Zımparalama ve temizlik işlemi sonrası

Zımparalama ve temizlik işlemi sonrasında kaplama yapılacak alan belirlenmiştir. Kaplama yapılacak alan dışındaki bölgeler ise bant ile kapanmıştır. Bantlama yapılmasının nedeni belirlenen alan dışındaki bölgelerin kaplanmasının engellenmesidir. Bu yöntem ile akımın doğru dağılımı ve kontrolü ile parametreler kontrol altında tutulabilmektedir. Elektrot yüzeyine sızdırmazlık özelliği olan, çıkarıldığında iz bırakmayan ve 220 °C'e kadar sıcaklıklara karşı dayanabilen özel bant kullanılmıştır. Bantlama işleminden sonra ise kaplanacak alan tekrar saf su ve alkol ile temizlendikten sonra kurutulmuştur. Kaplama öncesindeki elektrotun son durumu Resim 2.13'te verilmiştir.

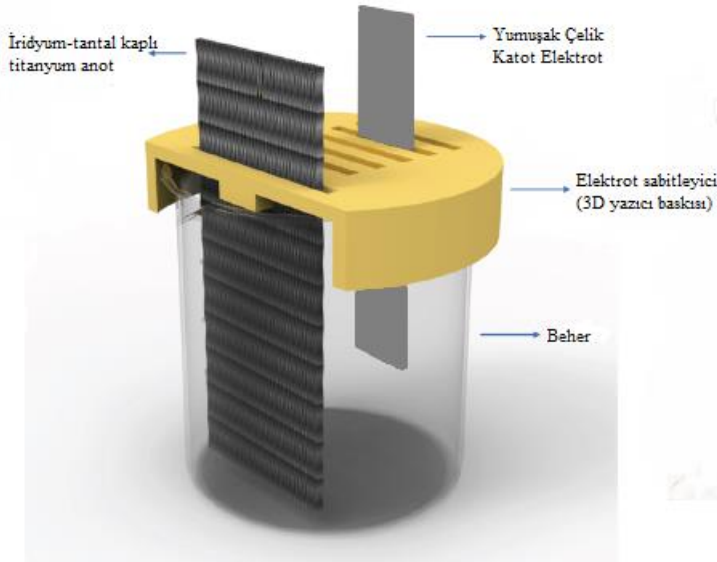


Resim 2.13. Bantlama işlemi sonrası

Zımparalama, parlatma, bantlama ve temizleme işlemlerinden sonra elektrot kaplamaya hazır hale gelmiştir.

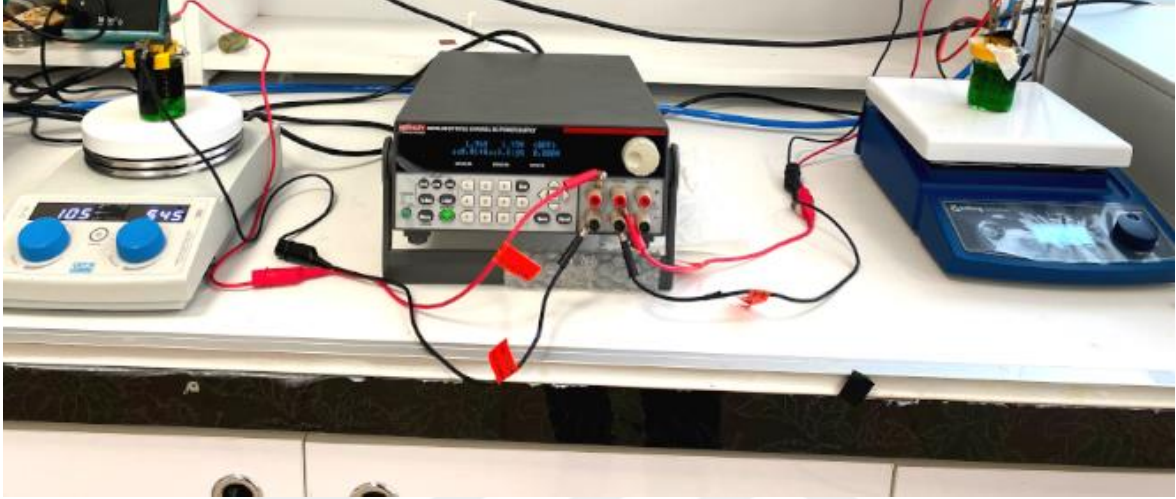
2.5. Elektrokimyasal Kaplama İşlemi

Derin ötektik sıvıların (DES) hazırlanması ve yumuşak çelik elektrotun hazırlanması işlemlerinden sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Elektrokimyasal kaplama için 50mL'lik beher, 3D yazıcı baskısı ürünü olan elektrot sabitleyici, yumuşak çelik katot elektrot ve iridyum-tantal kaplı titanyum ise anot kullanılmıştır. Anot olarak iridyum-tantal kaplı titanyumun kullanılmasının sebebi oldukça inert (birçok çözeltide Pt elektrottan daha inert davranır) ve oksidasyona karşı dirençli olduğu için yüzeyinde elektrokimyasal kaplama banyosunu etkileyecek herhangi bir reaksiyon meydana gelmemesidir. Elektrot sabitleyici ise Flashforge Adventurer marka 3D yazıcı kullanılarak Akrilonitril bütadien stiren (ABS) malzemesi ile basılmıştır. Bunun nedeni ABS, poli laktik asit (PLA) ile karşılaştırıldığında (PLA 60 °C'de yumuşamaya başlıyor) 100 °C sıcaklığa kadar kullanılabilir ve derin ötektik sıvıların çok büyük bir bölümünde inert olarak işlev görebilmektedir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi 3D baskı alınmış sarı renkli hücrede katot yerleştirme aralıkları 5mm olup, 5mm ile 30mm aralık kademelerinde (5 mm aralık artışı ile) elektrot yerleştirilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 2.1. Elektrokaplama hücresi (sunulan şematik çizim Tübitak 120Z733 numaralı proje yürütücüsünün izni ile kullanılmıştır)

Elektrokimyasal kaplama hücresi hazırlandıktan sonra anot ve katot bağlantıları DC güç kaynağı kabloları ile yapılmıştır. Hücrenin hazırlanması ve bağlantıların yapılmasından sonra ise kaplama işlemi başlatılmıştır. Nikel kaplamaya ait elektrokimyasal kaplama prosesi Resim 2.14’te gösterilmiştir.



Resim 2.14. DC güç kaynağı kullanılarak yapılan nikel kaplama prosesi

Resim 2.14’te gösterildiği gibi anot ve katot bağlantılarının yapılmasının ardından elektrokimyasal kaplama işlemi başlatılmıştır. Elektrokimyasal kaplama işleminde sıcaklık, karıştırma hızı, akım ve voltaj gibi parametreler kaplama yapısını etkileyebilmektedir. Bu tez çalışmasında optimum parametreler tespit edilerek nihai sahip kaplamalar üretilmiştir. Başarısız olan bazı kaplamalar parametreleri değiştirilerek tekrar kaplama işlemi yapılmıştır. Sonuç olarak tez çalışmasında altı adet katkı maddeli ve iki adet ise ana çözeltilerden oluşan toplam sekiz başarılı kaplama üretilmiştir. Üretilen kaplamaların kalınlığı, akım ve kaplama süresi ile doğru orantılıdır. Kplama süresi veya akım miktarının artmasıyla birlikte kaplama kalınlığı artmaktadır. Ancak akım miktarı kaplama hücresi içerisine gerekenden fazla verildiğinde kaplama metalini (çözelti içindeki organik yapılar yüzeyde indirgenerek, yüzeye yapışarak, dekompozisyona uğrayarak yüzeyi zehirlenmekte ve kullanılmaz hale getirmektedirler) veya elektroliti bozmaktadır (elektrolit ileriki aşamalarda tartışılacağı üzere belirli bir potansiyel farka kadar yapısal formunu korur ve akım artışı bir diğer deyişle potansiyel fark artışı bir sınırı geçtikten sonra parçalanmalar başlar).

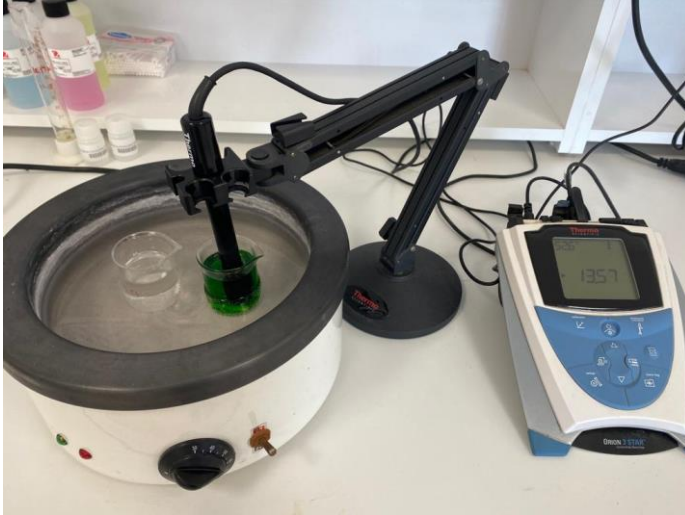
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Derin Ötektik Sıvıların (DES) Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Ötektik nokta oluşturdıkları gerek literatürden bilinen gerek homojen şeffaf çözelti oluşturmaları ile doğrulanan bu tez çalışmasında kullanılacak olan DES'lerin hazırlanma aşamasından sonra fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için iletkenlik ve pH özellikleri incelenmiştir.

3.1.1. İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçümüne geçilmeden önce DES'leri ısıtmak amacıyla sıvı ısıtıcı hazne kullanılmıştır. Sıvı ısıtıcı hazneye bir miktar su doldurularak cihaz 80 °C'ye ayarlanmıştır. Bir süre sonra suyun ısınmasıyla birlikte beherler hazneye yerleştirilmiştir. Çözeltiler çalışma sıcaklığı olan 55-60 °C sıcaklığına ulaştığında ise Thermo Scientific cihazının iletkenlik ölçüm probu DES içerisine daldırılmıştır. DES'lerin iletkenlik ölçümleri Resim 3.1'de gösterilmiştir.



Resim 3.1. T1 ve T2 kodlu çözeltiler için iletkenlik ölçümleri

DES içerisine daldırılan prop vasıtasıyla çözeltinin sıcaklığı ve iletkenliği belirlenmiştir. Bunun sonucunda tez çalışmasında kullanılan tüm DES'ler için iletkenlik

ölçümleri endüstriyel elektrokimyasal kaplama proseslerinde enerji maliyetleri sebebi üst sınır olarak belirlenen 55°C ve 60°C’de kaydedilmiş olup Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Derin ötektik sıvıların iletkenlik ölçüm sonuçları

DES Adı	55 °C’deki İletkenlik Ölçüm Sonuçları (mS/cm)	60 °C’deki İletkenlik Ölçüm Sonuçları (mS/cm)
T1	3,68	3,74
T1P	2,02	2,3
T1S	2,4	2,6
T1N	5,87	5,68
T2	13,7	14,34
T2P	12,85	13,8
T2S	13,32	13,86
T2N	14,87	15,52

Tablo 3.1’de iletkenlik sonuçları incelendiğinde NH_4Cl katkı maddesi T1 ve T2 ana DES’lerinin iletkenliğini artırırken, PHT ve SCT katkı maddeleri ise iletkenliği azalttığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda sıcaklığın artmasıyla birlikte iletkenlik değerlerinde arttığı görülmektedir. Literatürde yapılan birçok çalışmada kullanılan katkı kimyasallarının elektriksel iletkenliği arttırdığı veya azalttığı görülmüştür (Guo ve ark., 2011; Alesary 2017).

3.1.2. pH ölçümleri

DES’lerin pH ölçümleri Ohaus Starter cihazı ile yapılmıştır. pH ölçümleri için çalışma sıcaklığı olan 55 °C ve 60 °C sıcaklığında ölçümler yapılmıştır. Asitlik kavramı, sulu çözeltilerle benzer bir şekilde ele alınabiliyor olsa da bazın doğası her sıvıda farklıdır. Molekülün baz formunun konsantrasyonunun anlaşılması önemlidir. İyonik sıvılardaki protonların aktivitesi, herhangi bir moleküler çözücünün yapabileceği şekilde proton vericileri veya alıcıları olarak hareket etme yeteneğinden etkilenebilir ve bu nedenle olağan pH ölçme yöntemlerinin çoğunun iyonik sıvılara uygulanması zordur. İyonik sistemdeki zorluklar, konjuge bazın veya konjugat asidin bilinmeyen kuvveti nedeniyle sistemdeki denge reaksiyonun nasıl kurulacağıdır. Bu nedenle gerçekleştirilen deneylerde doğrudan

asitlik belirlemekten ziyade reaksiyon dengesinin eklenen kimyasal ile ne kadar bozulduğunu tespiti için pH ölçümleri yapılmıştır (Abbott ve ark., 2018; Shen ve ark., 2017; Koppel ve ark., 200).



Resim 3.2. T1 kodlu çözeltinin oda sıcaklığındaki pH ölçümü

Resim 3.2’de T1 çözeltisinin pH ölçümü gösterilmiştir. Ölçüm yapılacak olan DES sıcaklığı ayarlandıktan sonra içerisine pH ölçüm probu daldırılarak bir süre beklendikten sonra ölçüm tamamlanmış olur. pH ölçümleri sırasında bir çözeltiden diğer çözeltiliye geçilmeden önce pH probu saf su ile temizlendikten sonra kurutulur. Bu sayede prop üzerinde kalan gözle görülmeyen kimyasal kalıntıların diğer çözeltiliye geçmesi engellenir. Tez çalışmasında kullanılan tüm DES’lerin pH ölçümleri yapılmış olup, ölçüm sonuçları Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Derin ötektik sıvıların pH ölçümü sonuçları

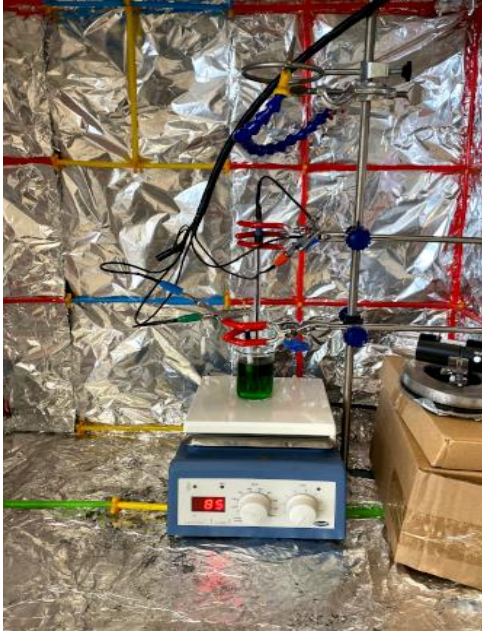
DES Adı	pH Sonuçları (55°C)	pH Sonuçları (60°C)
T1	4,19	4,23
T1P	4,09	4,14
T1S	4,22	4,26
T1N	4,18	4,22
T2	2,7	2,76
T2P	2,64	2,71
T2S	4,29	4,33
T2N	2,63	2,70

Tablo 3.2’de pH sonuçları incelendiğinde SCT ($C_6H_5Na_3O_7$) katkı maddesi T1 ve T2 ana DES’lerinin pH değerini arttırırken, PHT ($KC_4H_5O_6$) ve amonyum klorür (NH_4Cl) katkı maddeleri ise pH değerini azalttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi PHT ve NH_4 katkı kimyasallarının asidik formda, SCT katkı kimyasalının ise bazik formda olmasından kaynaklanmaktadır (URL-10; URL-11; URL; 12).

3.2. Derin Ötektik Sıvıların (DES) Potansiyel Davranışlarının İncelenmesi

DES’lerin potansiyel davranışlarını belirlemek amacıyla Gamry Instruments Interface 1010E cihazı bünyesinde yer alan dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılmıştır. Çözeltinin elektrokimyasal potansiyel aralıklarını belirlemek amacıyla dönüşümlü voltametri, elektrot yüzeyindeki kaplama davranışlarını gözlemlemek için ise kronoamperometri tekniği kullanılmıştır. Kullanılan iki teknikte de üç elektrot sistemi gerçekleştirilmiş olup, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot Pt metali, referans elektrot olarak ise Ag tel kullanılmıştır. Potansiyometrik ölçümlerde direkt olarak bir gümüş telin referans elektrot kullanılması genellikle klorür iyonu içeren sulu olmayan çözelti sistemlerde uygulamaya alınabilen bir durumdur (Gritzner ve Kuta, 1984). Referans elektrot olarak

kullanılan Ag tel proses süresince bir önceki çözeltiden herhangi bir kontaminasyon söz konusu olmaması için her deney öncesinde 7000'lik parlatma kağıdı ile zımparalanır. Zımparalama işleminden sonra ise saf su ve teksol ile temizlenerek bir sonraki deney için hazır hale getirilir. Kullanılan Pt karşıt elektrotu ile Pt çalışma elektrotu arasında türlerin uygulanan elektromotor kuvveti ile difüzyona dayalı transferinin stabil olarak gerçekleşmesi ve ikincil akım dağılımının eşit olarak sağlanabilmesi için 1/15 oranı gözetilmiş olup, 50 mm x 50 mm Pt karşıt elektroda karşı, 1.5 mm çapında 0.1 µm elmas pasta ile parlatılmış çalışma elektrotu kullanılmıştır. Pt çalışma elektrotu 0,0176cm² alanına sahip olup her deney sonrasında kontamine edilmiştir.



Resim 3.3. Alüminyum Faraday kafesi içerisinde gerçekleşen dönüşümlü voltametri ve kromoamperometri tekniklerinin uygulaması

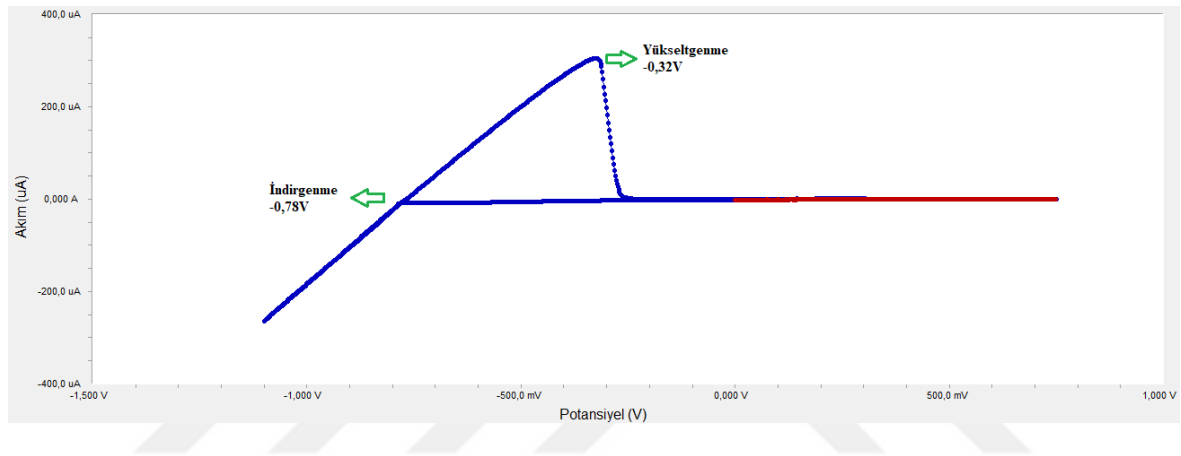
3.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV) analiz sonuçları

Tez çalışmasında kullanılan DES'lerin potansiyel aralıklarının belirlenmesi için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Aynı zamanda indirgenme (elektron alımı) ve yükseltgenme (elektron salınımı) pikleride bu teknik ile belirlenmiştir. CV analizinde DES'ler için negatif ve pozitif potansiyeller taranarak sonuçlar incelenmiştir. Uygulanan potansiyel değerleri ve deney parametreleri Tübitak 120Z733 no'lu proje kapsamında

gerçekleşen laboratuvar çalışmaları sonuçları referans alınarak ve karşılaştırılarak belirlenmiştir.

3.2.1.1. Çinko kaplamaların dönüşümlü voltametri (CV) analiz sonuçları

T1 çözeltisinin elektrokimyasal analizi -1,1V ile 0,75V arasında 20mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. T1 çözeltisi 55 ± 5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları elde edilmiş ve Şekil 3.1'de verilmiştir.

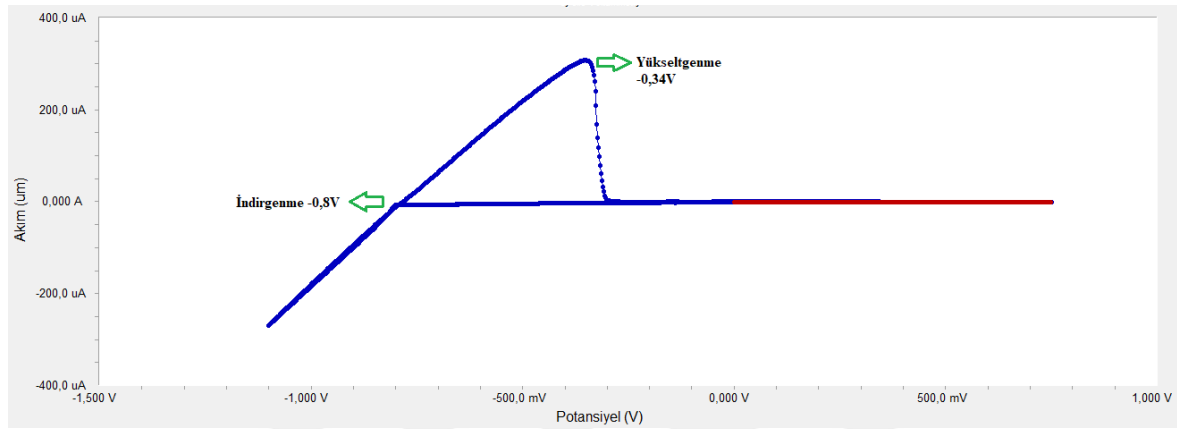


Şekil 3.1. T1 çözeltisi için dönüşümlü voltrametri tekniği kullanılarak Zn metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması

Şekil 3.1'deki grafik incelendiğinde elektrot yüzeyinde çift katman yük bölgesinin oluşumunu ve temel çekirdeklenme pik başlangıç oluşumu vermeden direkt olarak $\sim -0,78V$ değerinde kaplama bölgesine (Zn^{2+}/Zn^0) girdiği görülmüştür. $\sim -0,78V$ ve $\sim -1,1V$ aralığında elektrot yüzeyinde depozisyon işlemi şiddetlenerek artış göstermiştir. $\sim -0,32V$ değerinde ise oksidasyon piki oluşumu gözlemlenmiştir. Oksidasyon bölgesinde ise elektrot yüzeyine depozisyonu sağlanan Zn^{2+} iyonlarının elektrot yüzeyinden tekrar çözeltiye katyonik formda salındığı (Zn^0/Zn^{2+}) gözlemlenmiştir. Dönüşümlü voltametri grafiğinin anodik tarama aralığı incelendiğinde ise 0,75V potansiyel değerine kadar herhangi bir yükseltgenme reaksiyonu göstermediğinden dolayı grafik kararlı bir yapı izlemiştir. T1 çözeltisinin tarama aralığındaki ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı $0,0176 \text{ cm}^2$) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için sırasıyla $\sim 15,11 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve $\sim 17,38 \text{ mA.cm}^{-2}$

olarak hesaplanmıştır. T1 çözeltisinde aynı zamanda -1,1V ve 0,75V potansiyel aralığında herhangi bir bozunma meydana gelmediği tespit edilmiştir.

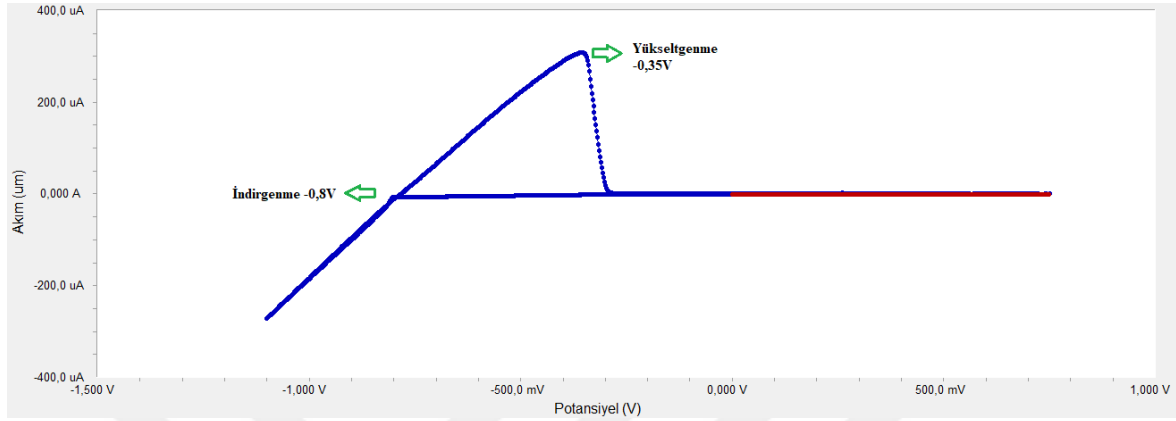
T1P çözeltisinin elektrokimyasal analizi -1,1V ile 0,75V arasında 20mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. T1P çözeltisi 55 ± 5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. T1P çözeltisi için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak Zn metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması

Şekil 3.2'deki grafiğin katodik tarama bölgesi incelendiğinde elektrot yüzeyinde çift katman yük bölgesinin oluşumunu ve temel çekirdeklenme pik başlangıç oluşumu vermeden direkt olarak $\sim -0,8V$ değerinde kaplama bölgesine girdiği görülmüştür. $\sim -0,8V$ değerinden sonra indirgenme reaksiyonlarının başladığı ve -1,1V değerine kadar grafiğin doğrusal olarak ilerlediği gözlemlenmiştir. $\sim -0,34V$ potansiyel değerinde ise maksimum akım değerinde yükseltgenmenin gerçekleştiği görülmüştür. Dönüşümlü voltametri grafiğinin anodik tarama aralığı incelendiğinde ise 0,75V değerine kadar herhangi bir yükseltgenme reaksiyonu meydana gelmediği için grafik kararlı bir yapı izlemiştir. T1P çözeltisinin tarama aralığında ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı $0,0176 \text{ cm}^2$) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için sırasıyla $\sim 15,62 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve $\sim 17,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. T1P çözeltisinde aynı zamanda -1,1V ve 0,75V potansiyel aralığında herhangi bir bozunma meydana gelmemiştir.

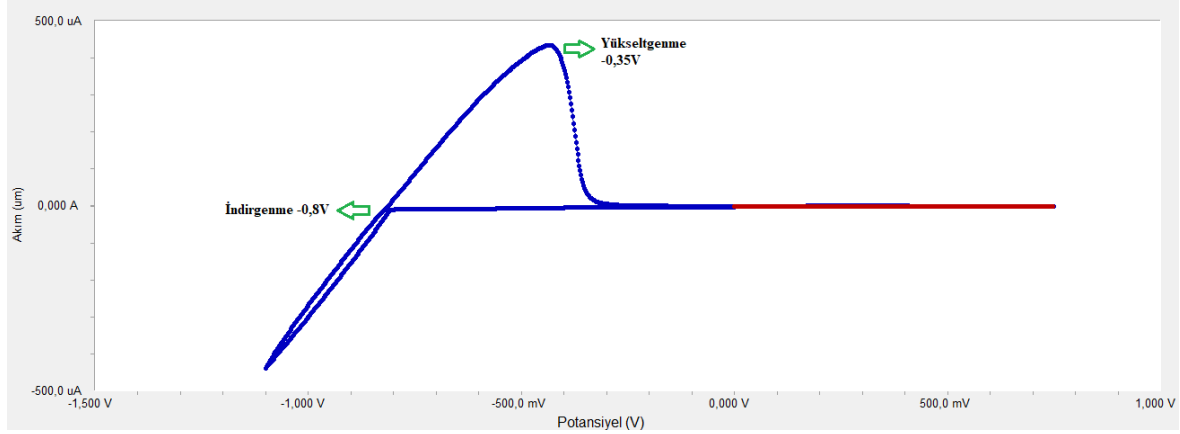
T1S çözeltisinin elektrokimyasal analizi -1,1V ile 0,75V arasında 20mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. T1S çözeltisi 55±5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. T1S çözeltisi için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak Zn metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması

Şekil 3.3'teki grafiğin katodik tarama bölgesi incelendiğinde elektrot yüzeyinde çift katman yük bölgesinin oluşumunu ve temel çekirdeklenme pik başlangıç oluşumu vermeden direkt olarak ~-0,8V değerinde kaplama bölgesine girdiği görülmüştür. ~-0,8V değerinden sonra indirgenme reaksiyonlarının başladığı ve -1,1V değerine kadar grafiğin doğrusal olarak ilerlediği gözlemlenmiştir. ~-0,35V değerinde ise maksimum akım değerinde yükseltgenmenin gerçekleştiği görülmüştür. Dönüşümlü voltametri grafiğinin anodik tarama aralığı incelendiğinde ise 0,75V değerine kadar herhangi bir yükseltgenme reaksiyonu meydana gelmediği için grafik kararlı bir yapı izlemiştir. T1S çözeltisinin tarama aralığında ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı 0,0176 cm²) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için ~15,63 mA.cm⁻² ve ~17,61 mA.cm⁻² olarak hesaplanmıştır. T1P çözeltisinde aynı zamanda -1,1V ve 0,75V potansiyel aralığında herhangi bir bozunma meydana gelmemiştir.

T1N çözeltisinin elektrokimyasal analizi -1,1V ile 0,75V arasında 20mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. T1N çözeltisi 55±5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.4'te verilmiştir.

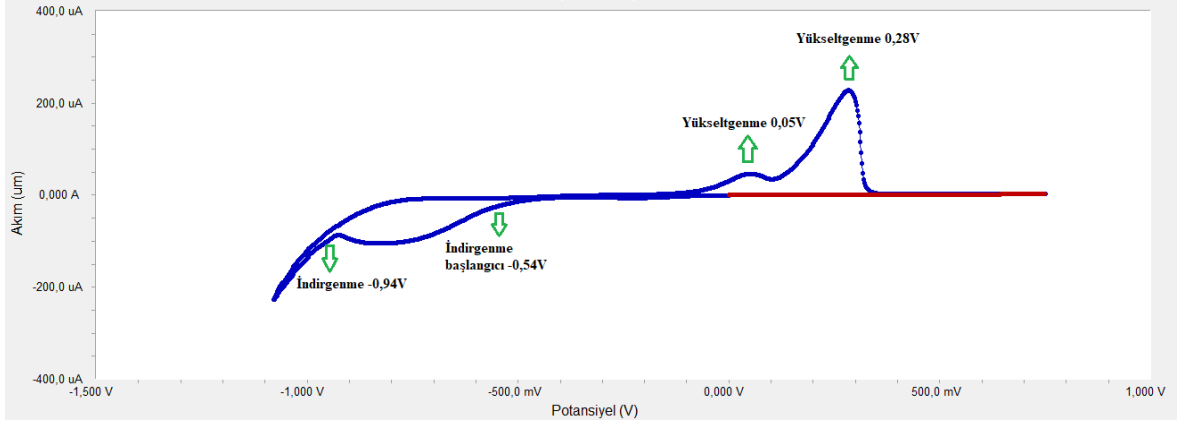


Şekil 3.4. T1N çözeltisi için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak Zn metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması

Şekil 3.4'teki grafiğin katodik tarama bölgesi incelendiğinde elektrot yüzeyinde çift katman yük bölgesinin oluşumunu ve temel çekirdeklenme pik başlangıç oluşumu vermeden direkt olarak $\sim -0,82V$ değerinde kaplama bölgesine girdiği görülmüştür. $\sim -0,8V$ değerinden sonra indirgenme reaksiyonlarının başladığı ve $-1,1V$ değerine kadar grafiğin doğrusal olarak ilerlediği gözlemlenmiştir. $\sim -0,43V$ potansiyel değerinde ise maksimum akım değerinde yükseltgenmenin gerçekleştiği görülmüştür. Dönüşümlü voltametri grafiğinin anodik tarama aralığı incelendiğinde ise $0,75V$ değerine kadar herhangi bir yükseltgenme reaksiyonu meydana gelmediği için grafik kararlı bir yapı izlemiştir. T1N çözeltisinin tarama aralığına ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı $0,0176 \text{ cm}^2$) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için sırasıyla $\sim 24,77 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve $\sim 24,83 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. T1P çözeltisinde aynı zamanda $-1,1V$ ve $0,75V$ potansiyel aralığında herhangi bir bozunma meydana gelmemiştir.

3.2.1.2. Nikel kaplamaların dönüşümlü voltametri (CV) analiz sonuçları

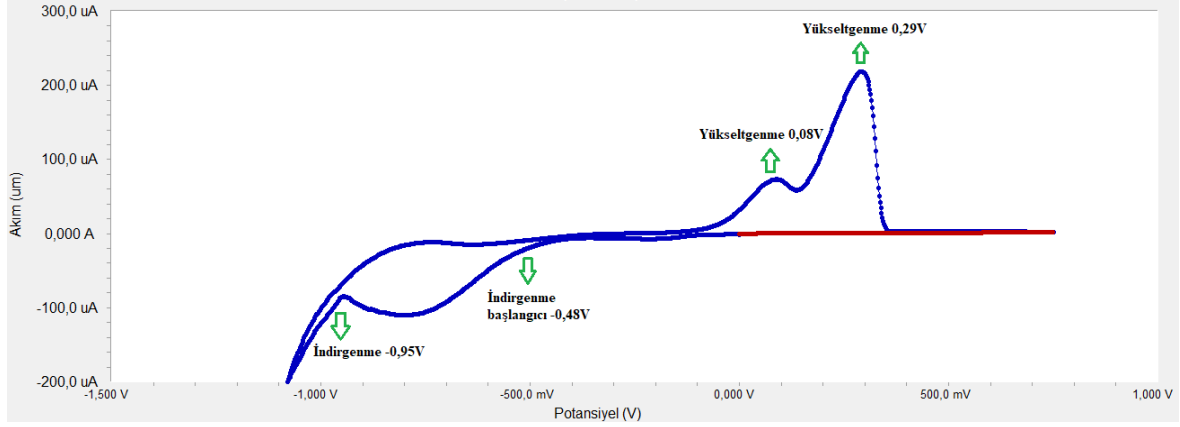
T2 çözeltisinin elektrokimyasal analizi $-1,08V$ ile $0,75V$ arasında 20mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. T2 çözeltisi $55 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. T2 çözeltisi için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak Ni metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması

Şekil 3.5'te bir potansiyel değerinde indirgenme ve iki farklı potansiyel aralıklarda ise yükseltgenme gözlemlenmiştir. Buna göre Ni^{+2} iyonlarının $\sim -0,54\text{V}$ değerlerinde indirgenmenin başladığı ve $\sim -0,81\text{V}$ değerinde pikin noktaya ulaşması sonucunda platin elektrotun nikel türüyle kaplandığı söylenebilir. Şekil 3.5'te verilen dönüşümlü voltametri grafiğinin anodik tarama bölgesi incelendiğinde ise $0,05\text{V}$ ve $0,28\text{V}$ yükseltgenme pik tepe değeri elde edilmiştir. İki yükseltgenme değeri derin ötektik sistemlerde sıklıkla karşılaşılmakta olup durumun araştırılmasının AFM ile yapılan çalışmalar sonucunda farklı kristal yönelimlerine sahip baskın çerçirdeklenme türleri ile ortaya çıktığı belirtilmiştir (Cihangir, 2018). T2 çözeltisinin tarama aralığına ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı $0,0176\text{ cm}^2$) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için sırasıyla $13,12\text{ mA.cm}^{-2}$ ve 13 mA.cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. T2 çözeltisinde aynı zamanda $-1,08\text{V}$ ve $0,75\text{V}$ potansiyel aralığında herhangi bir bozunma meydana gelmemiştir.

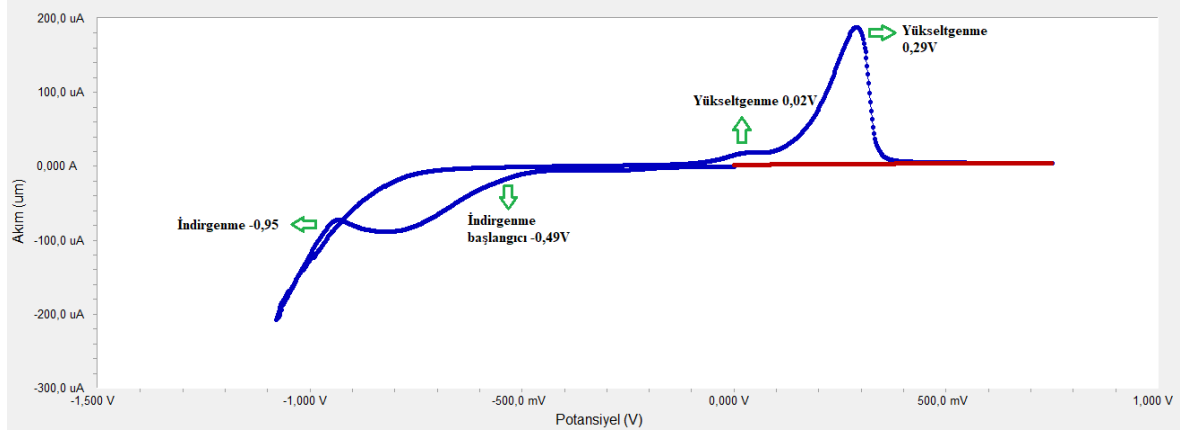
T2P çözeltisinin elektrokimyasal analizi $-1,08\text{V}$ ile $0,75\text{V}$ arasında 20mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. T2P çözeltisi $55 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. T2P çözeltisi için dönüşümlü voltrometri tekniği kullanılarak Ni metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması

Şekil 3.6’da grafik incelendiğinde tek indirgenme ve iki yükseltgenme reaksiyonlarının meydana geldiği görülmüştür. Yaklaşık olarak -0,48V potansiyel değerlerinde başlayan çekirdeklenme $\sim -0,95$ değerinde pik noktaya ulaşmıştır. Dönüşümlü voltametri grafiğinin anodik bölgesi incelendiğinde ise T2 çözeltisine benzer şekilde $\sim 0,08V$ ve $\sim 0,29V$ değerlerinde yükseltgenme olduğu görülmüştür. $\sim 0,37V$ ve $0,75V$ değerlerinde ise grafik kararlı bir yapı izlemiştir. T2P çözeltisinin tarama aralığına ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı $0,0176 \text{ cm}^2$) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için sırasıyla $11,36 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve $12,38 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. T2P çözeltisinde aynı zamanda -1,08V ve $0,75V$ potansiyel aralığında herhangi bir bozunma meydana gelmemiştir.

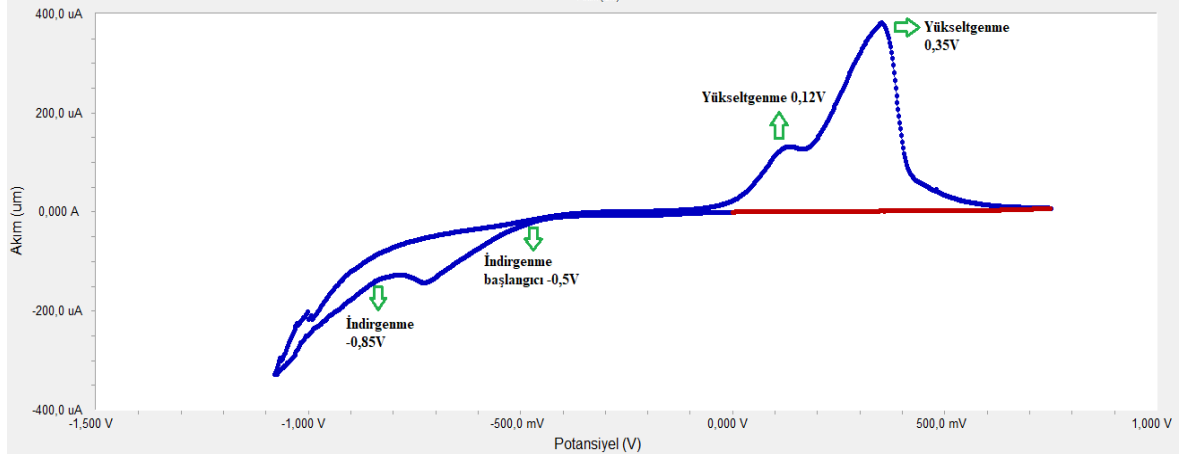
T2S çözeltisinin elektrokimyasal analizi -1,08V ile $0,75V$ arasında 20mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. T2S çözeltisi $55 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. T2S çözeltisi için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak Ni metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması

Şekil 3.7’de grafik incelendiğinde katodik bölgede ilk çekirdeklenme $\sim -0,49V$ dolaylarında başlamış ve $\sim -0,95V$ değerlerinde pik indirgenme tepe noktası elde edilmiştir. Dönüşümlü voltametri grafiğinin anodik bölgesi incelendiğinde ise $\sim 0,02V$ ve $\sim 0,29V$ değerlerinde yükseltgenme olduğu görülmüştür. $\sim 0,42V$ ve $0,75V$ değerlerinde ise grafik kararlı bir yapı izlemiştir. T2S çözeltisinin tarama aralığına ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı $0,0176 \text{ cm}^2$) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için sırasıyla $11,93 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve $10,17 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. T2S çözeltisinde aynı zamanda $-1,08V$ ve $0,75V$ potansiyel aralığında herhangi bir bozunma meydana gelmemiştir.

T2N çözeltisinin elektrokimyasal analizi $-1,08V$ ile $0,75V$ arasında 20mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. T2N çözeltisi $55 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8. T2N çözeltisi için dönüşümlü voltrometri tekniği kullanılarak Ni metalinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli taraması

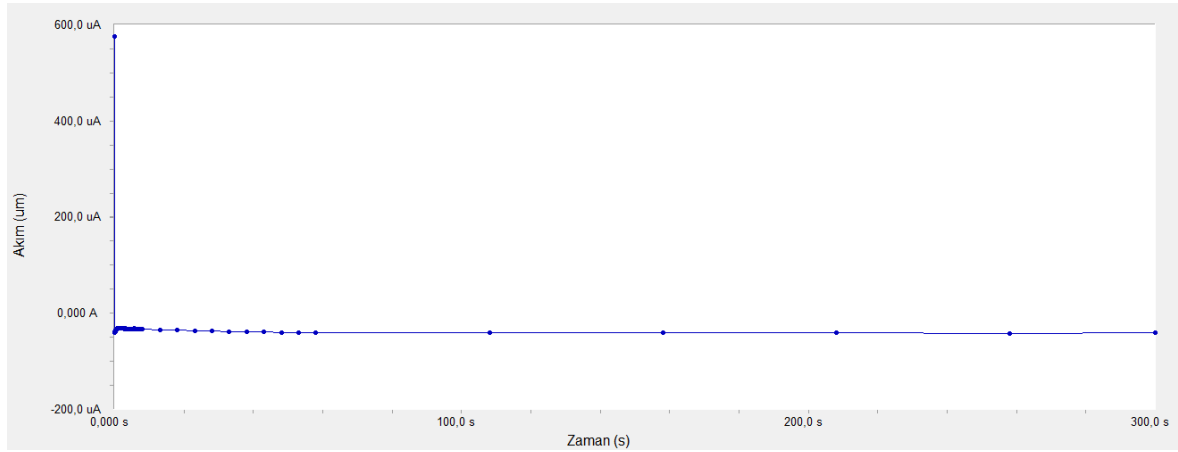
Şekil 3.8’de grafiğin katodik bölgesi incelendiğinde nikel indirgenme başlangıcının $\sim -0,5V$ olduğu pik tepe indirgenme potansiyelinin $\sim -0,85V$ olduğu görülmektedir. Dönüşümlü voltametri grafiğinin anodik bölgesi incelendiğinde ise $\sim 0,12V$ ve $\sim 0,35V$ değerlerinde ise elektrot yüzeyindeki nikelin yükseltgenme reaksiyonu olduğu görülmüştür. T2N çözeltisinin tarama aralığına ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı $0,0176 \text{ cm}^2$) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için sırasıyla $18,75 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve $21,59 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. T2N çözeltisinde aynı zamanda $-0,95V$ ve $-1,08V$ potansiyel aralığında bozunmalar oluşmuştur. Tübitak 120Z733 no’lu proje deneysel çalışmalar sonucunda ise bu durum sıkça gözlemlendiğinden dolayı alaşım kaplamanın yapıldığı 120Z733 no’lu proje referans olarak alınarak bozunmaların nedeni iki farklı sebebe bağlanabilir. Birincisi uygulanan potansiyelin çözeltinin potansiyel aralığının aşması sonucunda DES’in bozunmaya başlaması. İkincisi ise indirgenme sırasında elektrotun yüzeyinin dekompozisyona uğraması olarak açıklanabilir. Bu çözelti için ise elektrotun yüzeyi NH_4Cl katkı kimyasalından dolayı dekompozisyona uğradığı söylenebilir. Çünkü oldukça benzer olan çinko kaplama çözeltilerinin farklı deney solüsyonlarında bozunma gözlemlenmemiştir. Sonuç olarak elektrot yüzeyi dekompozisyona uğrayarak grafikte potansiyel atlamalar meydana gelmiştir ve bundan dolayı grafik $-0,95V$ ve $-1,08V$ potansiyel değerleri arasında doğrusal ilerlememiştir.

3.2.2. Kronoamperometri (CA) analiz sonuçları

Tez çalışmasında kullanılan DES'lerin kaplama davranışlarını incelemek amacıyla kronoamperometri tekniği kullanılmıştır. Teknikte dönüşümlü voltametri de olduğu gibi üç elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak 0,0176cm² yüzey alanına sahip Pt elektrot, referans elektrot olarak gümüş tel, karşıt elektrot olarak 50x50mm ölçülerinde Pt elektrot kullanılmıştır. Kullanılan Pt karşıt elektrotu ile Pt çalışma elektrotu arasında türlerin uygulanan elektromotor kuvveti ile difüzyona dayalı transferinin stabil olarak gerçekleşmesi ve ikincil akım dağılımının eşit olarak sağlanabilmesi için 1/15 oranı gözetilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) sonuçları incelenerek indirgenme reaksiyonunun olduğu potansiyel değerde kronoamperometri tekniği kullanılarak elektrot yüzeyindeki birikimi görmek amaçlanmıştır.

3.2.2.1. Çinko kaplamaların kronoamperometri (CA) analiz sonuçları

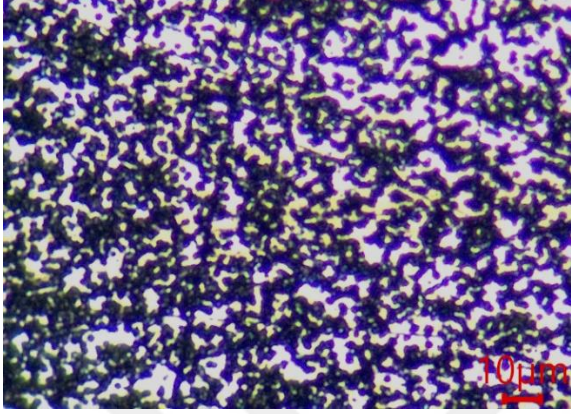
T1 çözeltisinin kronoamperometri analizi -0,8V potansiyelinde 300s sürede gerçekleştirilmiştir. T1 çözeltisi 55±5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. T1 çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak Zn indirgenmesinin araştırılması

Dönüşümlü voltametri (CV) sonuçlarına göre ~-0,78V değerinde gerçekleşen Zn⁺² indirgenme reaksiyonunun olup olmadığını araştırmak için -0,8V değerinde 300s boyunca

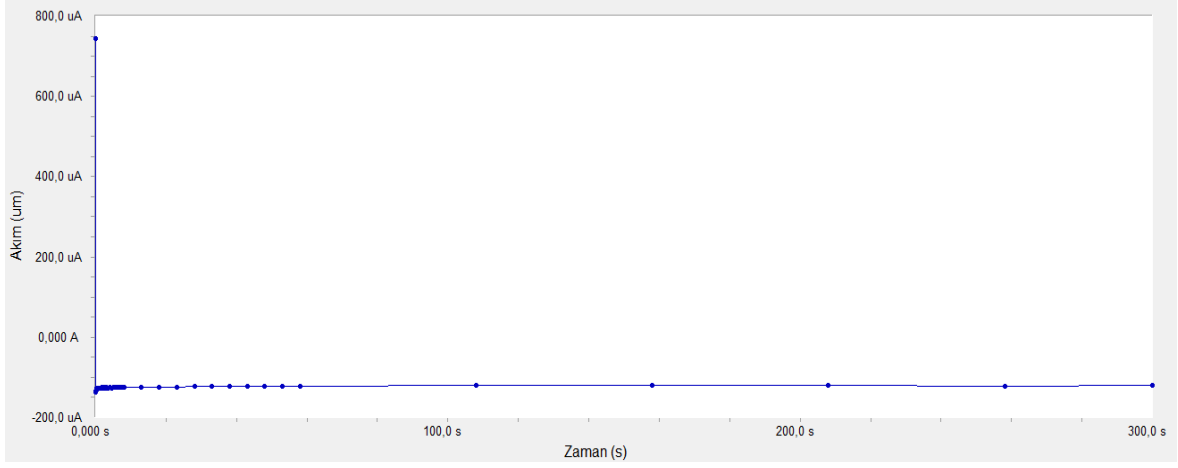
kronoamperometri tekniği kullanılmıştır. 300s sonrasında elektrotun saf su ile temizlenip kurutulmasının ardından şekil 3.10'deki elektrot yüzeyinde oluşan kaplama görüntüsü elde edilmiştir.



şekil 3.10. Zn iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,8V potansiyelinde)

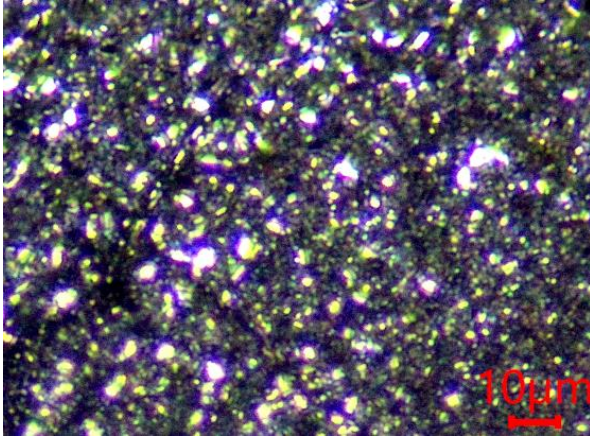
şekil 3.10'da Sony IMX 485 optik mikroskobu ile 20X yakınlaştırma sonucunda elektrot yüzeyindeki Zn türleri gözlemlenmektedir. şekil 3.10'a göre çinkonun Pt elektrot yüzeyinin tamamını kaplamış olup farklı boyutlarda taneler gözlemlemek mümkündür.

T1P çözeltisinin kronoamperometri analizi -0,9V potansiyelinde 300s sürede gerçekleştirilmiştir. T1P çözeltisi 55 ± 5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. T1P çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak Zn indirgenmesinin araştırılması

Dönüşümlü voltametri (CV) sonuçlarına göre $\sim -0,8V$ değerinde gerçekleşen Zn^{+2}/Zn^0 indirgenme reaksiyonunun olup olmadığını araştırmak için $-0,8V$ değerinde 300s boyunca kronoamperometri tekniği kullanılmıştır. 300s sonrasında elektrotun saf su ile temizlenip kurutulmasının ardından Şekil 3.12'deki elektrot yüzeyinde oluşan kaplama görüntüsü elde edilmiştir.

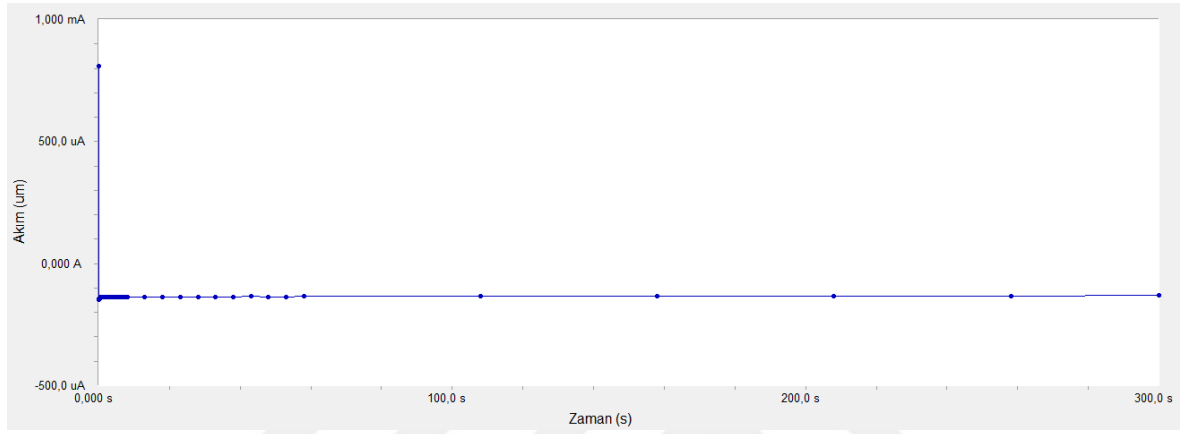


Şekil 3.12. PHT katkılı Zn iyonlarının optik mikroskop görüntüsü ($-0,8V$ potansiyelinde)

Şekil 3.12'de Sony IMX 485 optik mikroskobu ile 20X yakınlaştırma sonucunda elektrot yüzeyindeki Zn türleri gözlemlenmektedir. Şekil 3.12'de görüntü incelendiğinde

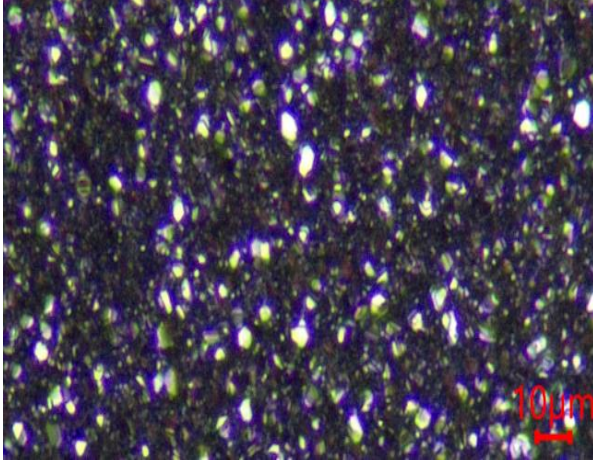
göre Zn^{+2}/Zn^0 indirgenmesinin Pt elektrot yüzeyinin tamamını kaplamış olup farklı boyutlarda taneler gözlemlenmek mümkündür.

T1S çözeltisinin kronoamperometri analizi -0,9V potansiyelinde 300s sürede gerçekleştirilmiştir. T1S çözeltisi 55 ± 5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.13. T1S çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak Zn indirgenmesinin araştırılması

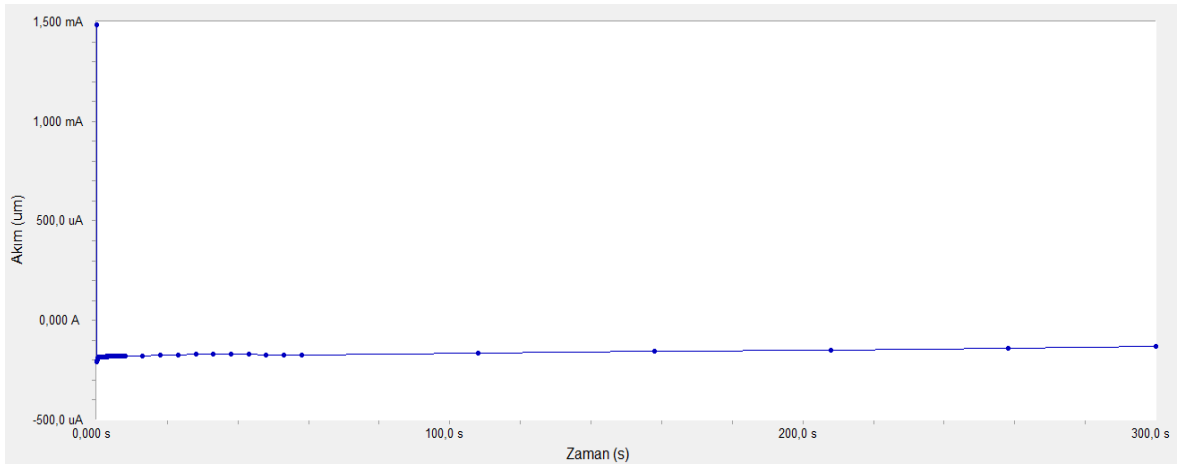
Dönüşümlü voltametri (CV) sonuçlarına göre $\sim -0,8V$ değerinde gerçekleşen Zn^{+2}/Zn^0 indirgenme reaksiyonunun olup olmadığını araştırmak için -0,9V değerinde 300s boyunca kronoamperometri tekniği kullanılmıştır. 300s sonrasında elektrotun saf su ile temizlenip kurutulmasının ardından Şekil 3.14'teki elektrot yüzeyinde oluşan kaplama görüntüsü elde edilmiştir.



Şekil 3.14. SCT katkılı Zn iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,9V potansiyelinde)

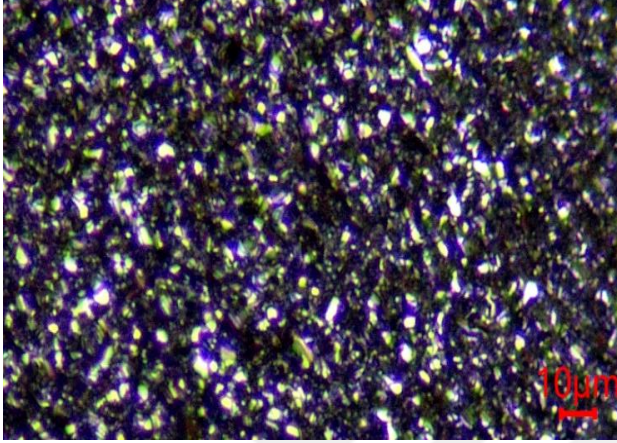
Şekil 3.14'te Sony IMX 485 optik mikroskobu ile 20X yakınlaştırma sonucunda elektrot yüzeyindeki Zn türleri gözlemlenmektedir. Şekil 3.14'te göre çinko kaplama Pt elektrot yüzeyinin tamamen örtmüş olup farklı boyutlarda taneler gözlemlenmek mümkündür.

T1N çözeltisinin kronoamperometri analizi -0,9V potansiyelinde 300s sürede gerçekleştirilmiştir. T1N çözeltisi 55 ± 5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.15. T1N çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak Zn indirgenmesinin araştırılması

Dönüşümlü voltametri (CV) sonuçlarına göre $\sim -0,82V$ değerinde gerçekleşen Zn^{+2}/Zn^0 indirgenme reaksiyonunun olup olmadığını araştırmak için $-0,9V$ değerinde 300s boyunca kronoamperometri tekniği kullanılmıştır. 300s sonrasında elektrotun saf su ile temizlenip kurutulmasının ardından Şekil 3.16'daki elektrot yüzeyinde oluşan kaplama görüntüsü elde edilmiştir.

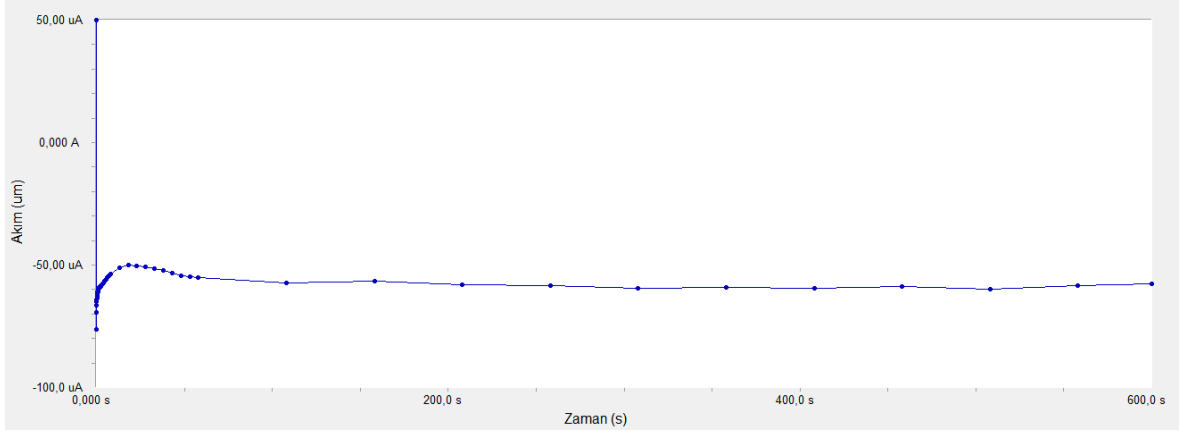


Şekil 3.16. NH_4Cl katkılı Zn iyonlarının optik mikroskop görüntüsü ($-0,9V$ potansiyelinde)

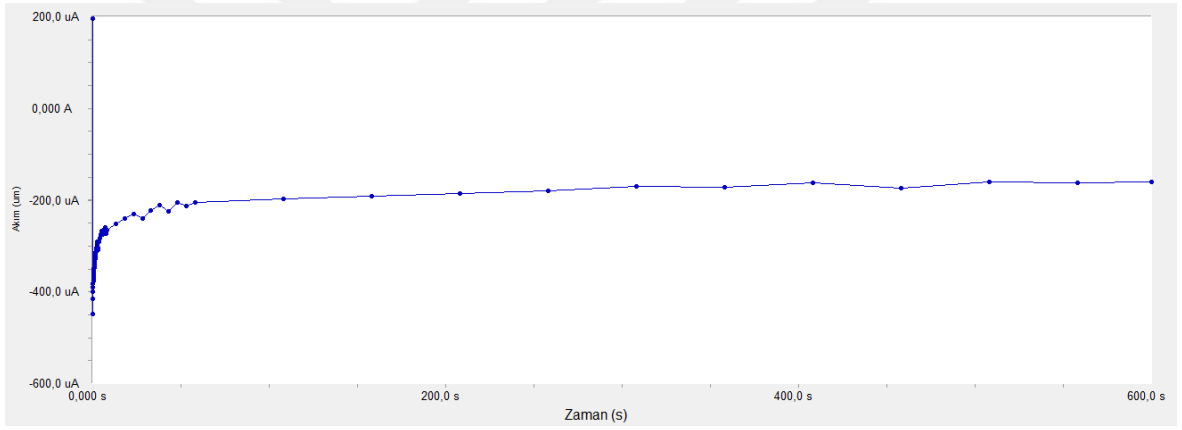
Şekil 3.16'da Sony IMX 485 optik mikroskobu ile 20X yakınlaştırma sonucunda elektrot yüzeyindeki Zn türleri gözlemlenmektedir. Şekil 3.16'ya göre çinko taneciklerinin Pt elektrot yüzeyinin tamamını kaplamış olup farklı boyutlarda taneler gözlemlenmek mümkündür.

3.2.2.2. Nikel kaplamaların kronoamperometri (CA) analiz sonuçları

T2 çözeltisinin kronoamperometri analizi $-0,54V$ ve $-1V$ potansiyelinde 600s sürede gerçekleştirilmiştir. T2 çözeltisi 55 ± 5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de verilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) sonuçlarına göre $\sim -0,54V$ ve $\sim -0,94$ değerinde gerçekleşen Ni^{+2}/Ni^0 indirgenme reaksiyonunun olup olmadığını araştırmak için $-0,54V$ ve $-1V$ değerlerinde 600s boyunca iki adet kronoamperometri deneyi gerçekleştirilmiştir.

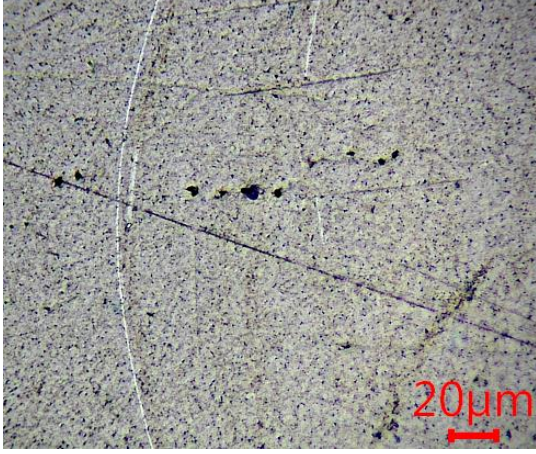


Şekil 3.17. T2 çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -0,54V değerinde Ni indirgenmesinin araştırılması

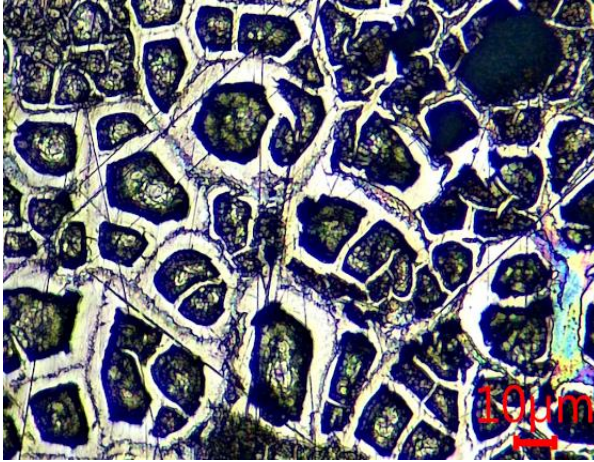


Şekil 3.18. T2 çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -1V değerinde Ni indirgenmesinin araştırılması

600s sonrasında elektrotun saf su ile temizlenip kurutulmasının ardından Şekil 3.19 ve Şekil 3.20'deki elektrot yüzeyinde oluşan kaplama görüntüsü elde edilmiştir.



Şekil 3.19. Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,54V potansiyelinde)

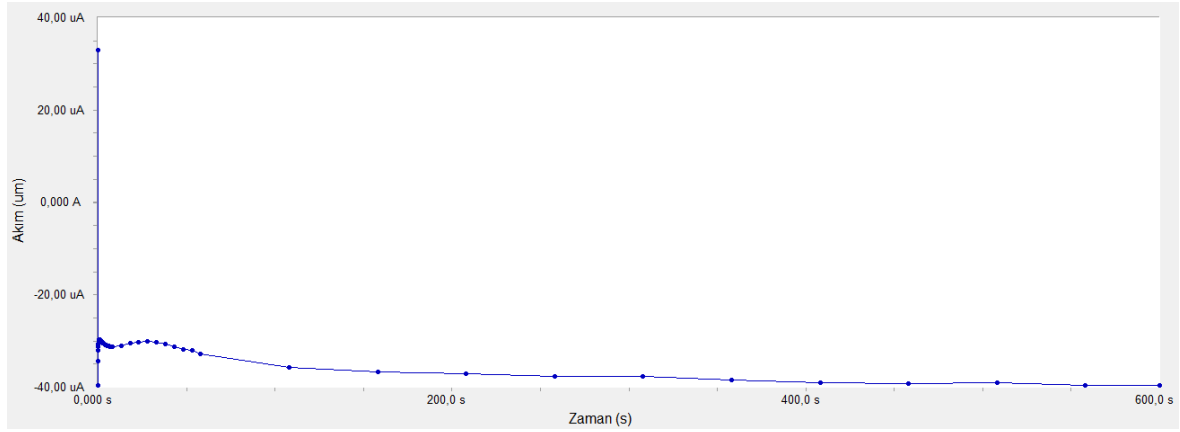


Şekil 3.20. Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü -1V potansiyelinde

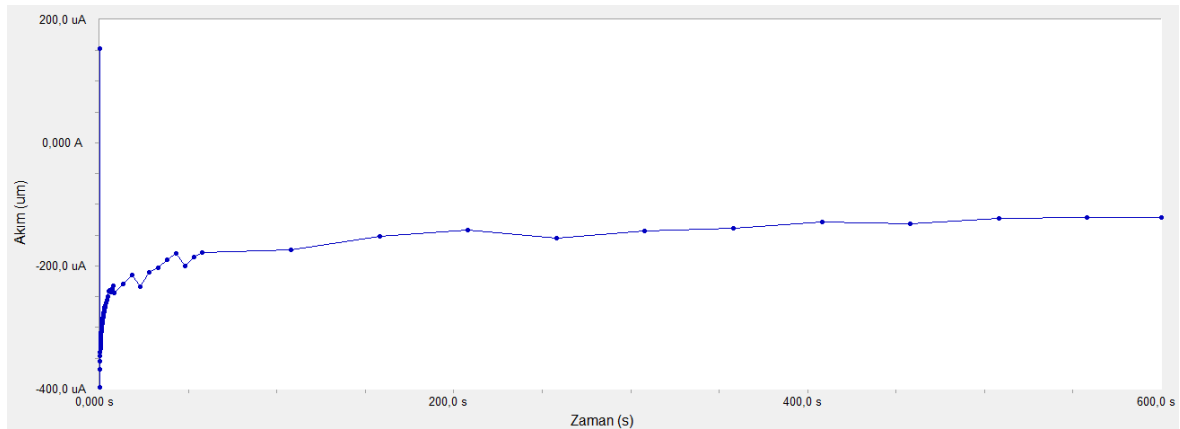
Şekil 3.19 ve şekil 3.20’de Sony IMX 485 optik mikroskobu ile 20X yakınlaştırma sonucunda elde edilen elektrot yüzeyleri gösterilmiştir. Şekil 3.19’da -0,54V değerinde kronoamperometri tekniği uygulanmasına rağmen elektrot yüzeyinde herhangi bir nikel birikimine rastlanmamıştır. Şekil 3.20’de ise elektrot yüzeyinde belirli sınırlar içerisinde biriken nikel türleri gözlemlenmektedir. Şekil 3.20’ye göre $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^0$ indirgenmesinin Pt elektrot yüzeyinde oluşturduğu kısmi kaplamaların varlığı açık bir şekilde söylenebilir. Görsel incelendiğinde homojen olmayan ve belirli alanlarda yoğunlaşmış kaplamalar gözükmemektedir. Yoğun kaplama aralarında yer alan açık renkli bölgeler ise Pt elektrotun

yüzeyini göstermektedir. Buradan kaplamanın elektrot yüzeyini tamamen kaplamadığı anlaşılmaktadır.

T2P çözeltisinin krontamperometri analizi -0,48V ve -1V potansiyelinde 600s sürede gerçekleştirilmiştir. T2P çözeltisi 55 ± 5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'de verilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) sonuçlarına göre ~-0,48V ve ~-0,95 değerinde gerçekleşen $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^0$ indirgenme reaksiyonunun olup olmadığını araştırmak için ~-0,48V ve -1V değerinde 600s boyunca iki adet krontamperometri deneyi gerçekleştirilmiştir.

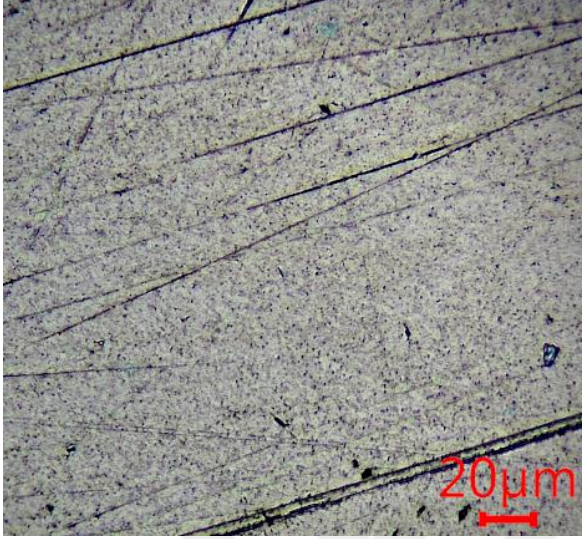


Şekil 3.21. T2P çözeltisi için krontamperometri tekniği kullanılarak -0,48V değerinde Ni indirgenmesinin araştırılması

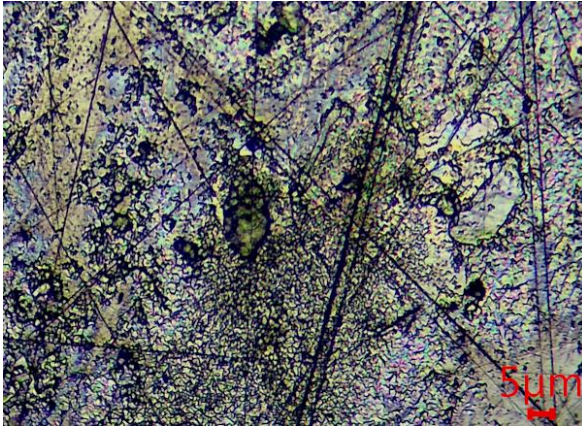


Şekil 3.22. T2P çözeltisi için krontamperometri tekniği kullanılarak -1V Ni indirgenmesinin araştırılması

600s sonrasında elektrotun saf su ile temizlenip kurutulmasının ardından Şekil 3.23 ve Şekil 3.24'teki elektrot yüzeyinde oluşan kaplama görüntüsü elde edilmiştir.



Şekil 3.23. PHT katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,48V potansiyelinde)

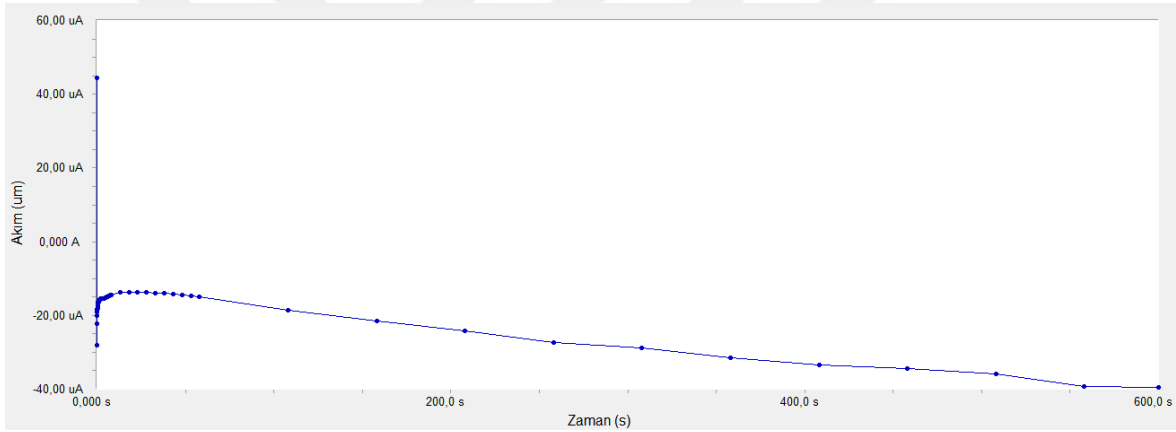


Şekil 3.24. PHT katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-1V potansiyelinde)

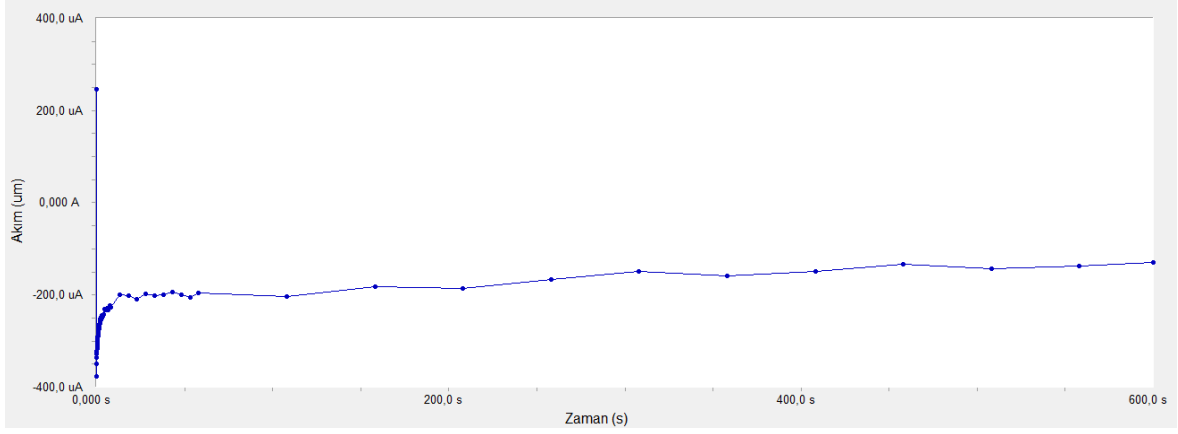
Şekil 3.23 ve Şekil 3.24'te Sony IMX 485 optik mikroskobu ile 20X yakınlaştırma sonucunda elde edilen elektrot yüzeyi gösterilmiştir. Şekil 3.23'te -0,48V değerinde kronoamperometri tekniği uygulanmasına rağmen elektrot yüzeyinde herhangi bir nikel birikimine rastlanmamıştır. Elektrotun yüzeyi net olarak gözükmemektedir. Şekil 3.24'te ise $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^0$ indirgenme reaksiyonu sonucunda Pt elektrot yüzeyinde oluşturduğu kısmi kaplamalar gözükmemektedir. Görsel incelendiğinde homojen olmayan ve belirli alanlarda

yoğunlaşmış kaplamalar gözükmemektedir. Bazı bölgelerde kaplama mevcutken bazı bölgelerde kaplama yok denilecek kadar azdır. Pt elektrot yüzeyi bazı bölgelerde gözlemlenirken görseldeki renkli kısımlarda klor tuz yapıları da gözlemlenmiştir. Sonuç olarak elektrot yüzeyini tamamen kaplayan ve homojen olan kaplama yapısı elde edilememiştir.

T2S çözeltisinin kronoamperometri analizi -0,49V ve -1V potansiyelinde 600s sürede gerçekleştirilmiştir. T2S çözeltisi 55 ± 5 °C'ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da verilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) sonuçlarına göre $\sim -0,49V$ ve $\sim -0,95$ değerinde gerçekleşen Ni^{+2}/Ni^0 indirgenme reaksiyonunun olup olmadığını araştırmak için $\sim -0,49V$ ve -1V değerinde 600s boyunca kronoamperometri tekniği kullanılmıştır.

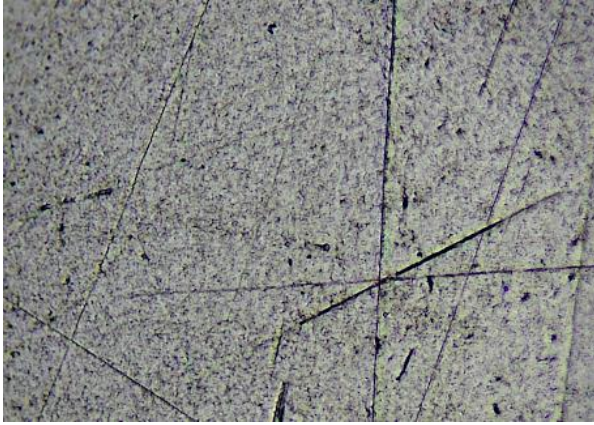


Şekil 3.25. T2S çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -0,49V değerinde Ni indirgenmesinin araştırılması

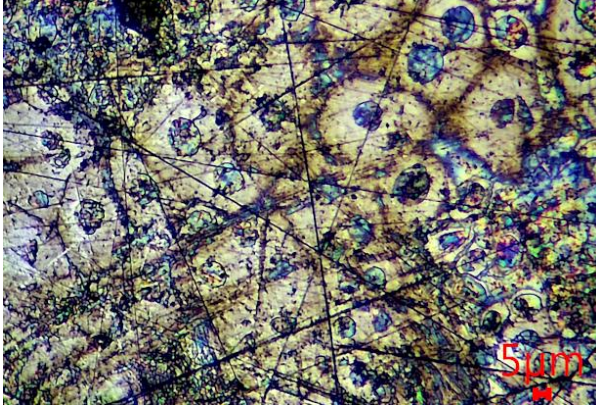


Şekil 3.26. T2S çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -1V değerinde indirgenmesinin araştırılması

600s sonrasında elektrotun saf su ile temizlenip kurutulmasının ardından Şekil 3.27 ve Şekil 3.28'deki Pt elektrot yüzeyinde oluşan kaplama görüntüsü elde edilmiştir.



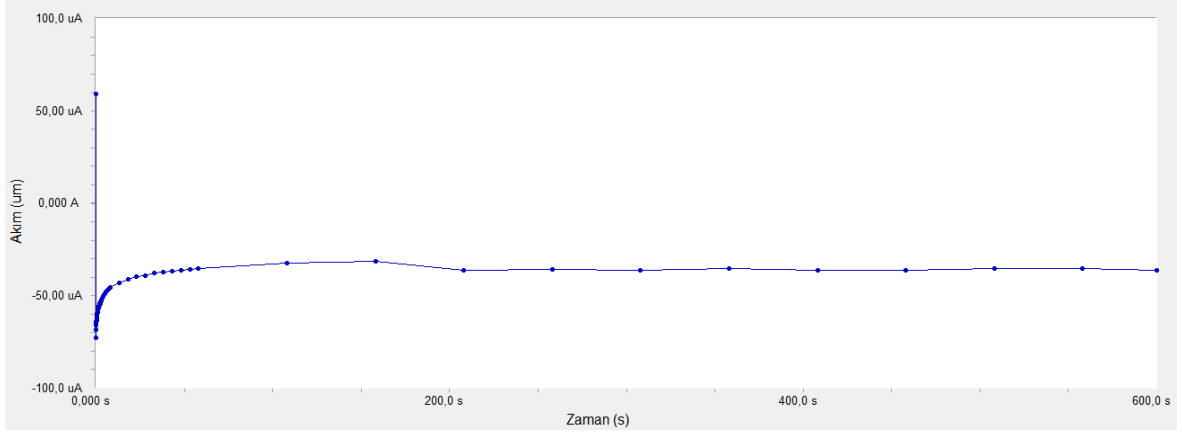
Şekil 3.27. SCT katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,49V potansiyelinde)



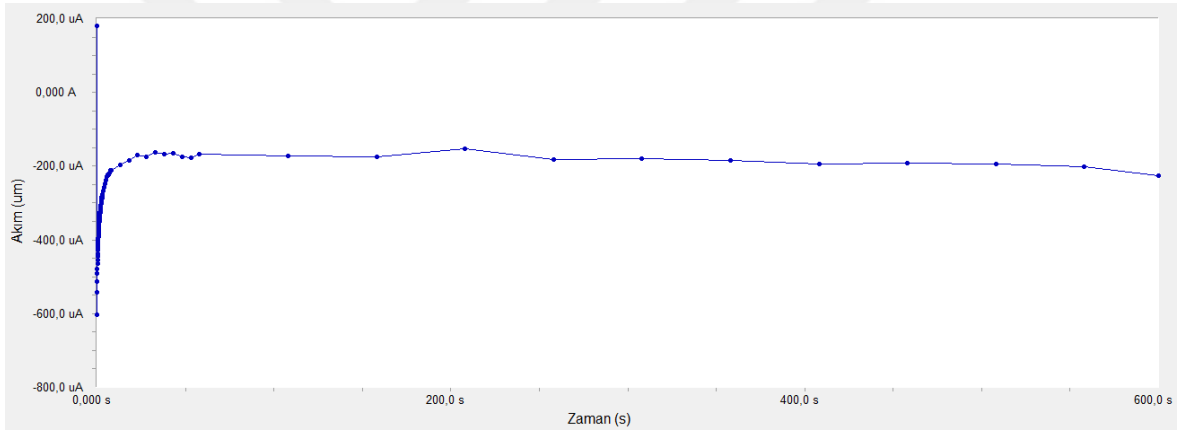
Şekil 3.28. SCT katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-1V potansiyelinde)

Şekil 3.27 ve Şekil 3.28’de Sony IMX 485 optik mikroskobu ile 20X yakınlaştırma sonucunda elde edilen elektrot yüzeyi gösterilmiştir. Şekil 3.27’de -0,49V değerinde kronoamperometri tekniği uygulanmasına rağmen elektrot yüzeyinde herhangi bir nikel birikimine rastlanmamıştır. Şekil 3.28’de ise nikelin Pt elektrot yüzeyinde oluşturduğu kısmi kaplamalar gözükmemektedir. Görsel incelendiğinde homojen olmayan ve belirli alanlarda yoğunlaşmış kaplamalar gözükmemektedir. Bazı bölgelerde kaplama mevcutken bazı bölgelerde kaplama yok denilecek kadar azdır. Pt elektrot yüzeyi bazı bölgelerde gözlemlenirken görseldeki renkli kısımlarda klorür yapıları da gözlemlenmiştir. Sonuç olarak elektrot yüzeyini tamamen kaplayan ve homojen olan kaplama yapısı elde edilememiştir.

T2N çözeltisinin kronoamperometri analizi -0,5V ve -0,93V potansiyelinde 600s sürede gerçekleştirilmiştir. T2N çözeltisi 55 ± 5 °C’ye ulaştığında ise teknik başlatılarak analiz sonuçları Şekil 3.29 ve Şekil 3.30’da verilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) sonuçlarına göre $\sim -0,5V$ ve $\sim -0,85$ değerinde gerçekleşen Ni^{+2}/Ni^0 indirgenme reaksiyonunun olup olmadığını araştırmak için -0,5V ve -0,93V değerinde 600s boyunca kronoamperometri tekniği kullanılmıştır.

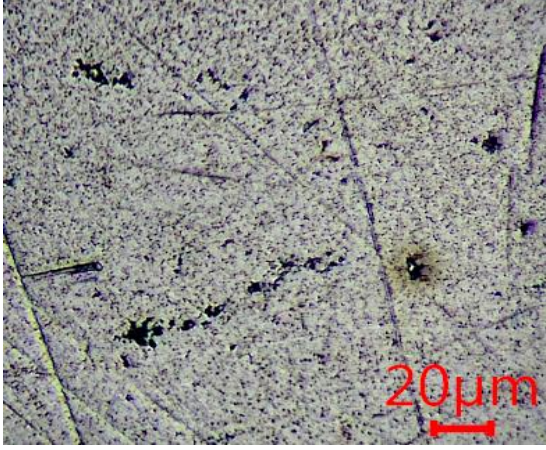


Şekil 3.29. T2N çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -0,5V değerinde Ni indirgenmesinin araştırılması

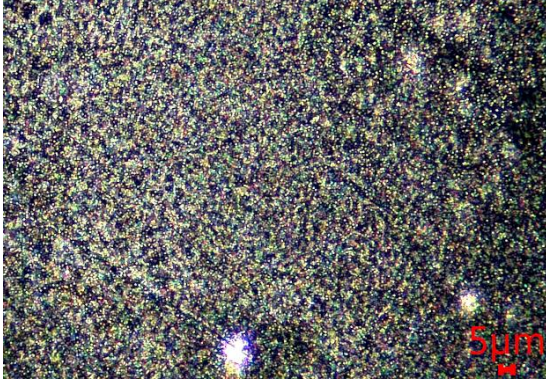


Şekil 3.30. T2N çözeltisi için kronoamperometri tekniği kullanılarak -0,93V değeri ile Ni indirgenmesinin araştırılması

600s sonrasında elektrotun saf su ile temizlenip kurutulmasının ardından Şekil 3.31 ve Şekil 3.32'deki Pt elektrot yüzeyinde oluşan kaplama görüntüsü elde edilmiştir.



Şekil 3.31. NH_4 katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,5V potansiyelinde)



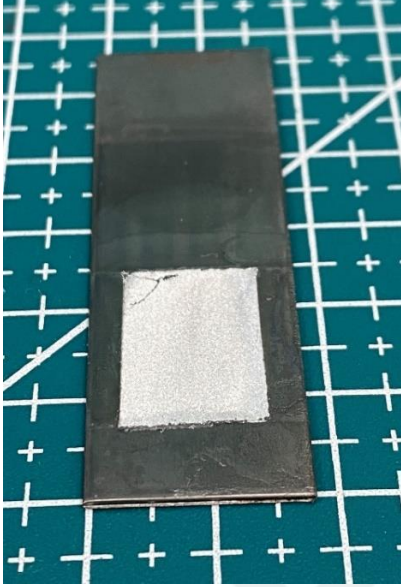
Şekil 3.32. NH_4 katkılı Ni iyonlarının optik mikroskop görüntüsü (-0,93V potansiyelinde)

Şekil 3.31 ve Şekil 3.32’de Sony IMX 485 optik mikroskobu ile 20X yakınlaştırma sonucunda elde edilen elektrot yüzeyi gösterilmiştir. Şekil 3.31’de -0,5V değerinde kronoamperometri tekniği uygulanmasına rağmen elektrot yüzeyinde herhangi bir nikel birikimine rastlanmamıştır. Şekil 3.32’de göre nikelin Pt elektrot yüzeyinde oluşturduğu kaplama gözükmemektedir. Kaplamanın elektrotun tüm yüzeyini kapladığı açık olarak görülmektedir. Görsel incelendiğinde elektrotun tüm yüzeyini kaplayan homojen bir kaplama yapısı elde edilmiştir. Aynı zamanda ince taneli ve benzer boyutlarda kaplama meydana gelmiştir. Buna göre NH_4Cl katkı maddesinin kaplama üzerine etkisi açık bir şekilde görülmüştür.

3.3. Elektrokimyasal Kaplama İşlemi Sonuçları

Tez çalışmasında literatür taraması ve Tübitak 120Z733 projesinde elde edilen deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen parametreler çerçevesinde kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Literatürde örneği olan 60 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen elektrokimyasal işlem sıcaklığını karşılayabilmek için manyetik karıştırıcı 90 °C sıcaklığa ayarlanmıştır (Juma ve ark., 2021). Bunun sebebi manyetik karıştırıcının ısı verimini tam olarak karşılayamaması ve çözeltinin ısıtılma aşamasında ısı kaybının meydana gelmesidir. Bu sayede lazer sıcaklık ölçüm cihazı kullanılarak yapılan kontroller çerçevesinde ideal kaplama sıcaklığı 55-60 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Kaplamanın her bölgede homojen elde edilmesi amacıyla kaplama işlemi genel olarak 220 devir/dakika karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Homojen yapıya sahip olmayan başarısız kaplamalar için ise tekrarlanan kaplama işleminde karıştırma hızı homojenizasyonu sağlamak amacıyla arttırılmıştır. Kaplama işleminin potansiyel (voltaj) değerinin belirlenme aşamasında ise literatürde var olan mevcut çalışmalar oldukça değişkenlik göstermektedir. Bunun sebebi her çalışmada mevcut olan solüsyon farklılığı, altlık malzeme farklılığı, karşıt elektrot farklılığı, sıcaklık ve karıştırma hızı farklılığına göre değişmektedir. Burada en önemli kriter karşıt elektrot ve altlık malzeme çeşitidir. Bunun sebebi her elektrotun farklı elektronegatiflik değerine sahip olması olarak açıklanabilir. Bu sebeple yapılan kaplamalar farklı potansiyel değerlerde denenmiş olup potansiyelin az olması durumunda ince kaplama yapısı, potansiyelin fazla olması durumunda ise akım yoğunluğunun fazla olmasından kaynaklanan süreksizlikler ve hidrojen çıkışından dolayı boşluklu kaplamalar meydana gelmiştir. Bu sebeple kaplama potansiyeli her iki olumsuz sonuçların meydana gelmediği potansiyel aralıklar çerçevesinde gerçekleşmiştir. Kaplama süresi ise 3,5 ile 4 saat aralığında gerçekleşmiştir. Bunun sebebi kısa sürelerde üretilen kaplamaların kalınlık değerinin az olması, uzun sürelerde üretilen kaplamalarda ise belirli bir süre sonra kütle transferinin çok yavaş gerçekleşmesi dolayısıyla kaplama yüzeyinde birikim olmaması ve kaplama yüzeyinin poroz yapıya sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak deneysel çalışmalar ve literatür araştırmaları sonucunda bazı kaplama parametreleri belirlenmiştir. Başarısız olan kaplamaların katkı kimyasalından ya da kaplama parametresinden kaynaklandığını öğrenmek amacıyla bazı kaplamaların parametreleri değiştirilerek tekrarlanmıştır. Parametrelerin değişimi yüzey morfolojisi üzerindeki problemler ele alınarak belirlenmiştir (örneğin akım yoğunluğunun fazla

olmasından dolayı kaplama yüzeyinde yanma bölgeleri olduğu için tekrarlanan kaplamanın potansiyel değeri düşürülmüştür).



T1 Çözeltisi İçerisinde Yapılan Zn Kaplama

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 2,1

Uygulanan sıcaklık (°C): 90

Karıştırma hızı (devir/dakika): 220

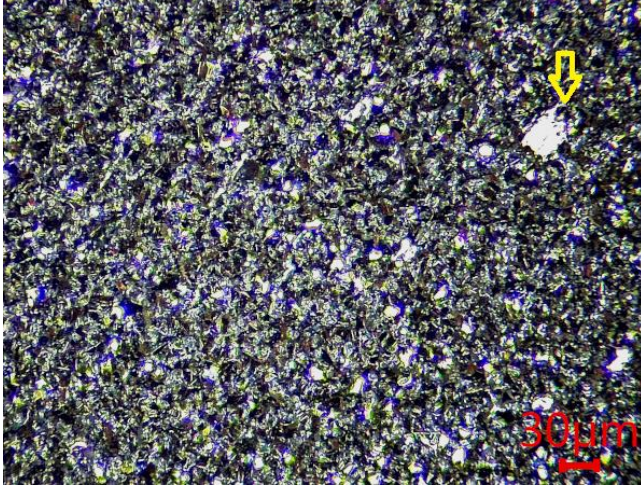
Kaplama alanı (cm²): 1,85

Kaplama Süresi (saat): 4

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

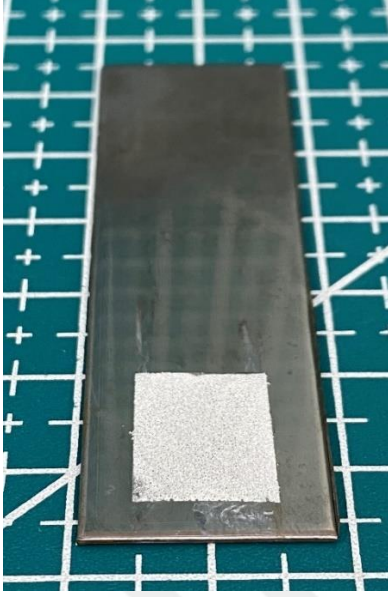
Resim 3.4. T1 kodlu çözelti ile elde edilen çinko kaplamanın görüntüsü

Resim 3.4'te T1 çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleşen çinko kaplama sonucu verilmiştir. Görselde genel olarak homojen bir kaplama gibi gözükmesine rağmen yüzey optik mikroskop ile incelendiğinde noktasal boşlukların varlığı görülmüştür.



Şekil 3.33. T1 kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen çinko kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (10X büyütme)

Şekil 3.33'te çinko tanelerinin oldukça homojen olarak yayılmasına rağmen noktasal boşluklar mevcuttur. Görselde işaretlendiği gibi bu bölgelerde kaplama gerçekleşmemiştir. Kaplamanın gerçekleşmediği beyaz renkli bölgeler altlık malzemeyi temsil etmektedir. Kaplama gerçekleşmeyen bölgelerin oluşması iki nedene dayanabilir. Birincisi akım yoğunluğu fazlalığı nedeni ile glikolun indirgenerek hidrojen salması, ikincisi ise yumuşak çelik sisteminde bildiğimiz yüzey fazlarının homojen olmamasından kaynaklı (örneğin yoğun karbon) kaplamanın yüzey enerjisinin sağlanamaması sonucu gerçekleşmemesidir. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T1 çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T1 çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye 0,0439 g çinko birikimi kadar akım transferi sağlanmıştır.



T1P Çözeltisi İçerisinde Yapılan Zn Kaplama

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 2,1

Uygulanan sıcaklık (°C): 90

Karıştırma hızı (devir/dakika): 220

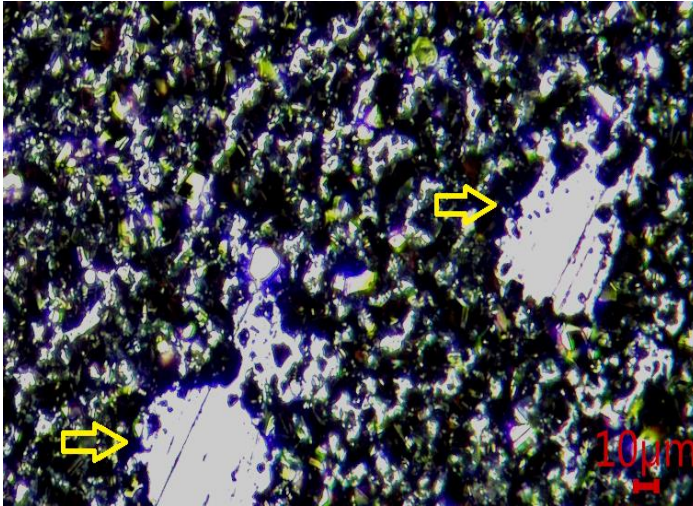
Kaplama alanı (cm²): 1,4

Kaplama Süresi (saat): 4

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

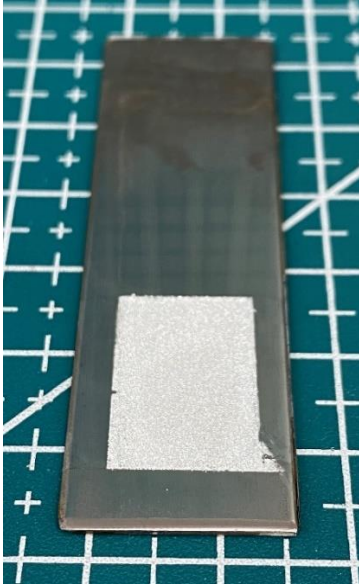
Resim 3.5. T1P kodlu çözelti ile elde edilen çinko kaplamanın görüntüsü

Resim 3.5'te T1P çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleşen çinko kaplama sonucu verilmiştir. Görselde mevcut yüzeydeki kaplamanın boşluklu yapılarda olduğu görülmektedir. Kaplama bölgesinin optik mikroskop ile elde edilen görüntüsü ise Şekil 3.34'te gösterilmiştir.



Şekil 3.34. T1P kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen çinko kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (20X büyütme)

Şekil 3.34’te çinko kaplamanın varlığının yanı sıra işaretli bölgelerde kaplamanın gerçekleşmediği gözükmemektedir. İşaretli bölgeler incelendiğinde bu bölgelerin elektrot yüzeyini temsil ettiği görülmüştür. Buna göre T1 çözeltisine eklenen 0,01M PHT katkı maddesinin yapılan T1 çözeltisindeki kaplama özelliklerini geliştirmedeği görülmüştür. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T1P çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T1P çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye 0,0341 g çinko birikimi sağlayacak kadar akım transferi sağlanmıştır.



T1S Çözeltisi İçerisinde Yapılan Zn Kaplama

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 2,1

Uygulanan sıcaklık (°C): 90

Karıştırma hızı (devir/dakika): 220

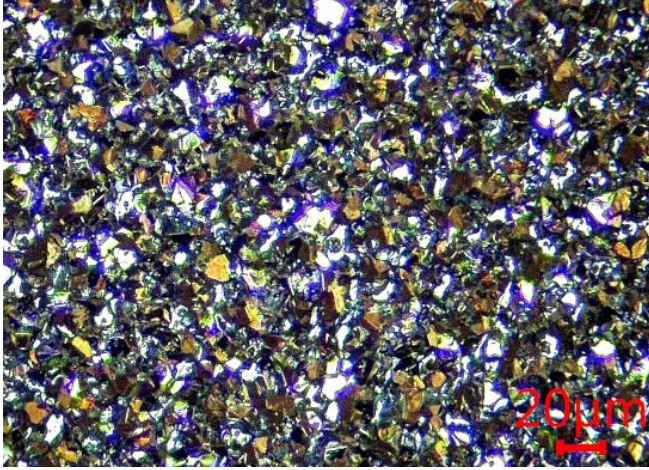
Kaplama alanı (cm²): 2,18

Kaplama Süresi (saat): 4

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

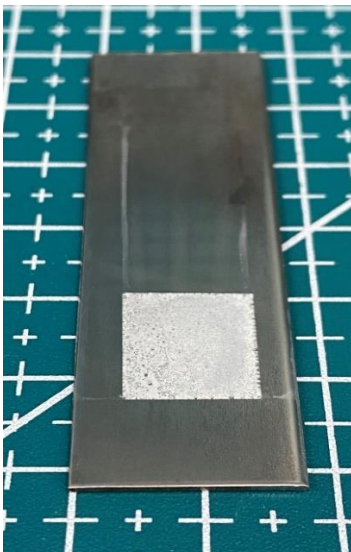
Resim 3.6. T1S kodlu çözelti ile elde edilen çinko kaplamanın görüntüsü

Resim 3.6’da T1S çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleşen çinko kaplama sonucu verilmiştir. Görsel incelendiğinde yumuşak çelik yüzey üzerine yapılan çinko kaplamanın homojen olarak dağıldığı ve yüzeyinde noktasal boşlukların olmadığı görülmüştür. Kaplama bölgesinin optik mikroskop ile görüntüsü Şekil 3.35’te verilmiştir.



Şekil 3.35. T1S kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen çinko kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (20X büyütme)

Şekil 3.35'te çinko kaplamanın elektrot yüzeyine homojen olarak dağıldığı ve herhangi bir boşluk oluşumunun meydana gelmediği gözlemlenmiştir. T1 ve T1P çözeltisi içerisinde yapılan kaplamaların aksine T1 çözeltisine eklenen 0,05M SCT katkı maddesinin kaplama yüzeyini geliştirdiği söylenebilir. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T1S çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T1S çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye 0,0536 g çinko birikimi sağlayacak kadar akım transferi gerçekleşmiştir.



T1N Çözeltisi İçerisinde Yapılan Zn Kaplama

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 2,1

Uygulanan sıcaklık (°C): 90

Karıştırma hızı (devir/dakika): 220

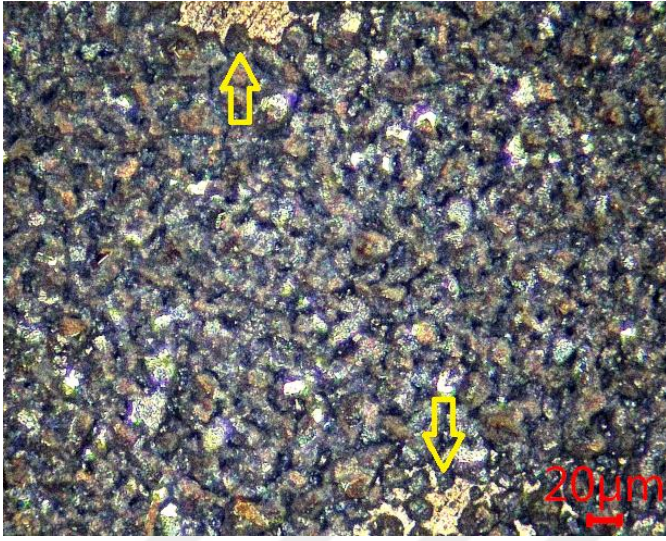
Kaplama alanı (cm²): 1,5

Kaplama Süresi (saat): 4

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

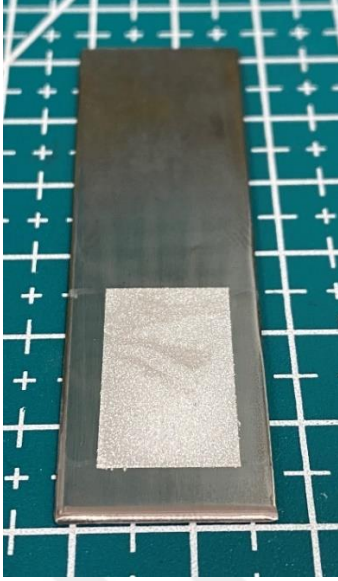
Resim 3.7. T1N kodlu çözelti ile elde edilen çinko kaplamanın görüntüsü

Resim 3.7’de T1N çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleşen çinko kaplama sonucu verilmiştir. Görselde mevcut yüzeydeki kaplamanın fazla miktarda boşluklu yapılar içerdiği ve homojen olmayan bir kaplama elde edildiği görülmektedir. Kaplama bölgesinin optik mikroskop ile görüntüsü Şekil 3.36’da verilmiştir.



Şekil 3.36. T1N kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen nikel kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (20X büyütme)

Şekil 3.36’da çinko kaplamanın varlığının yanı sıra işaretli bölgelerde kaplamanın gerçekleşmediği gözükmemektedir. İşaretli bölgeler incelendiğinde bu bölgelerin elektrot yüzeyini temsil ettiği görülmüştür. Hem çıplak gözle hem de optik mikroskop altında incelenen kaplama yüzeyinin homojen bir yapıya sahip olmadığı görülmüştür. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T1N çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T1N çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye 0,039 g çinko birikimi kadar akım geçişi sağlanmıştır sağlanmıştır. T1 çözeltisine eklenen 1M NH₄ Cl katkı maddesinin belirli kaplama parametreleri çerçevesinde yüzey özelliklerini geliştirmediği belirlenmiştir. Bu sebeple mevcut T1N çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplama tekrarlanmıştır.



T1N Çözeltisi İçerisinde Yapılan Zn Kaplama (2)

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 1,8

Uygulanan sıcaklık (°C): 105

Karıştırma hızı (devir/dakika): 500

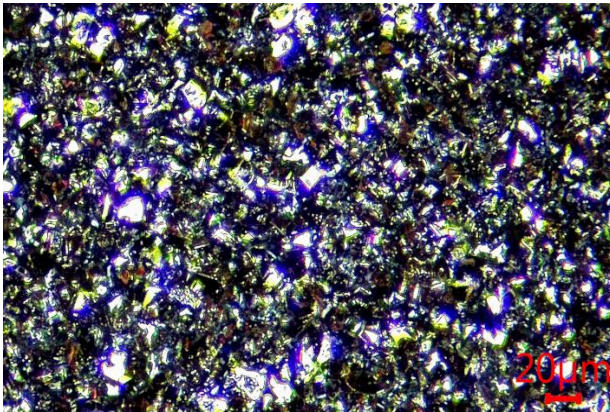
Kaplama alanı (cm²): 2,53

Kaplama Süresi (saat): 3,5

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

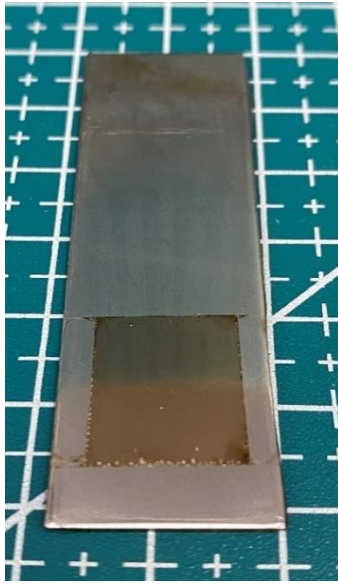
Resim 3.8. T1N kodlu çözelti ile tekrarlanan çinko kaplamanın görüntüsü

Resim 3.8’de T1N çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde tekrarlanan amonyum klorür (NH_4Cl) katkılı çinko kaplama sonucu verilmiştir. T1N çözeltisi içerisinde yapılan bir önceki kaplamaya göre uygulanan voltaj değeri ve kaplama süresi düşürülerek, uygulanan sıcaklık ve karıştırma hızı arttırılmıştır. Değiştirilen bu parametreler sonucunda yüzeyin homojen ve noktasal boşlukların bulunmadığı bir kaplama gerçekleşmiştir. Kaplama bölgesinin optik mikroskop ile görüntüsü Şekil 3.37’de verilmiştir.



Şekil 3.37. T1N kodlu çözelti içerisinde tekrarlanan çinko kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (20X büyütme)

Şekil 3.37 incelendiğinde kaplamanın noktasal boşluklar içermediği ve elektrotun tüm alanını kapladığı açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda 1M NH_4Cl katkı maddesinin eklenmesi ve kaplama parametrelerinin değişmesi yüzey özelliklerini iyileştirdiği göstermektedir. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T1N çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T1N çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye 0,055 g çinko birikimi kadar akım geçişi sağlanmıştır.



T2 Çözeltisi İçerisinde Yapılan Ni Kaplama

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 2,1

Uygulanan sıcaklık (°C): 90

Karıştırma hızı (devir/dakika): 220

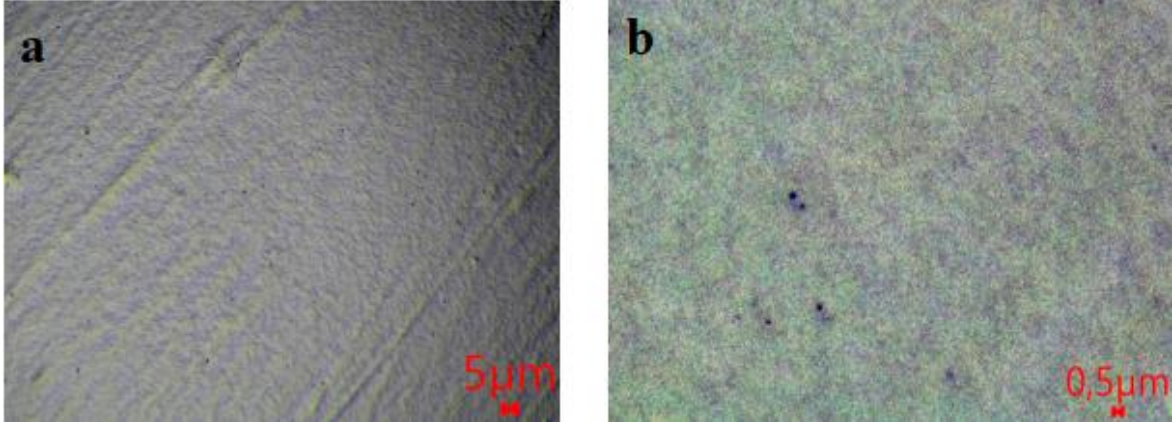
Kaplama alanı (cm²): 2,11

Kaplama Süresi (saat): 4

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

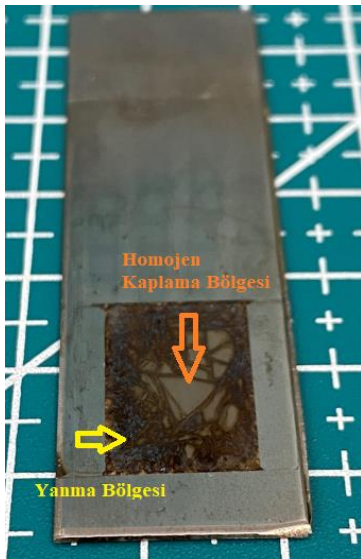
Resim 3.9. T2 kodlu Çözelti ile elde edilen nikel kaplamanın görüntüsü

Resim 3.9’da T2 çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleşen nikel kaplama sonucu verilmiştir. Görselde mevcut yüzeydeki kaplamanın homojen olarak gerçekleştiği görülmektedir. Aynı zamanda parlak ve ayna gibi yüzey elde edildiği de söylenebilir. Kaplama bölgesinin optik mikroskop ile görüntüsü Şekil 3.38’de verilmiştir.



Şekil 3.38. T2 kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen nikel kaplamanın optik mikroskop görüntüsü **(a)** 10X **(b)** 50X büyütme

Şekil 3.38 incelendiğinde mevcut yüzeydeki nikel kaplamanın homojen bir dağılıma sahip olduğu ve elektrot yüzeyini tamamıyla kapladığı görülmektedir. Kaplama sonucunda biriken nikel taneleri $1\mu\text{m}$ 'den küçük boyutlarda olduğu için nano boyutta kaplama elde edildiği söylenebilir. Kaplanan nikel tanelerinin boyutunun bu kadar küçük olması yüzeyin ayna görünümüne sahip olmasını açıklayabilir. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T2 çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T2 çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye $0,0616\text{ g}$ nikel birikimi kadar akım geçişi sağlanmıştır.



T2P Çözeltisi İçerisinde Yapılan Ni Kaplama

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 2,1

Uygulanan sıcaklık (°C): 90

Karıştırma hızı (devir/dakika): 220

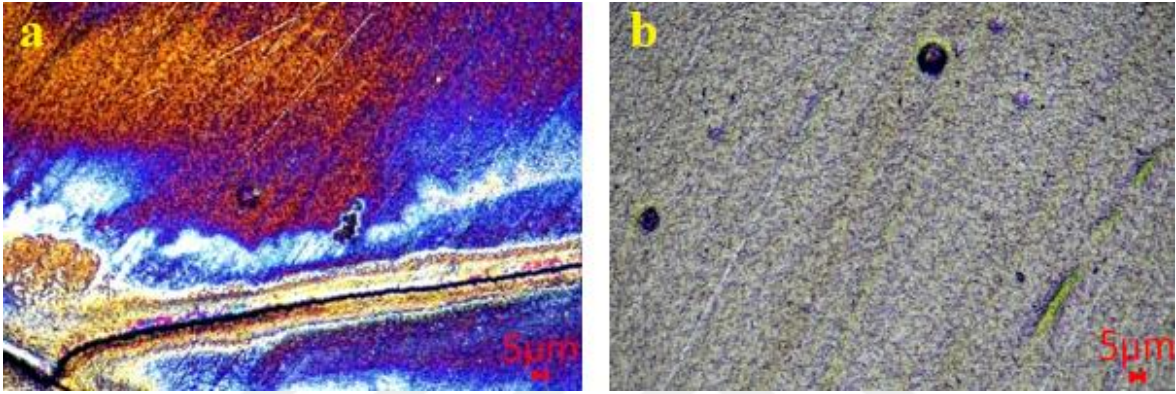
Kaplama alanı (cm²): 1,86

Kaplama Süresi (saat): 4

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

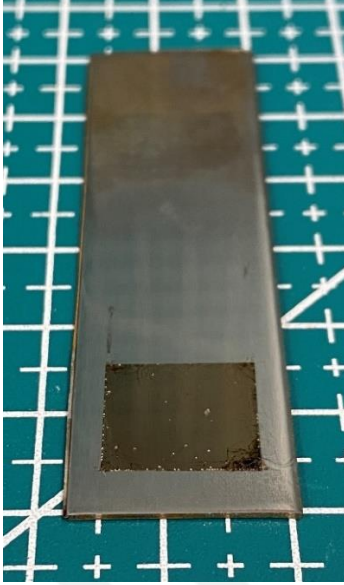
Resim 3.10. T2P kodlu çözelti ile elde edilen nikel kaplamanın görüntüsü

Resim 3.10’da T2 çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleşen nikel kaplama sonucu verilmiştir. Görseldeki mevcut kaplamanın homojen olarak gerçekleşmediği ve özellikle kenar bölgelerinde akım yoğunluğunun fazla olması sebebiyle düzensizlikler meydana gelmiştir. Aynı zamanda renk değişimlerinin olduğu bu alanlarda akım yoğunluğundan kaynaklanan yanma bölgelerinin olduğu gözlemlenebilir. Kaplama bölgesinin optik mikroskop ile detaylı görüntüsü Şekil 3.39’da verilmiştir.



Şekil 3.39. T2P kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen nikel kaplamanın 20X büyütmede optik mikroskop görüntüsü **(a)** yanma bölgesi **(b)** homojen kaplama bölgesi

Şekil 3.39 incelendiğinde akım yoğunluğu sonucu oluşan yanma bölgesinde renk değişimleri gözlemlenmiştir. Homojen kaplama bölgesinde ise noktasal boşlukların oluşmadığı bir kaplama yapısı elde edilmiştir. T2P çözeltisi ile üretilen kaplamaya göre nikel tanelerinin daha büyük olduğu anlaşılmıştır. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T2P çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T2P çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye 0,0572 g nikel birikimi kadar akım geçişi sağlanmıştır. T2’de oluşan kaplamaya kıyasla nikel tanelerinin büyük olması ve yüzeyde yanma bölgelerinin oluşması akım yoğunluğundan kaynaklandığından dolayı T2P çözeltisinde gerçekleşen kaplama tekrarlanmıştır.



T2P Çözeltisi İçerisinde Yapılan Ni Kaplama (2)

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 1,9

Uygulanan sıcaklık (°C): 105

Karıştırma hızı (devir/dakika): 700

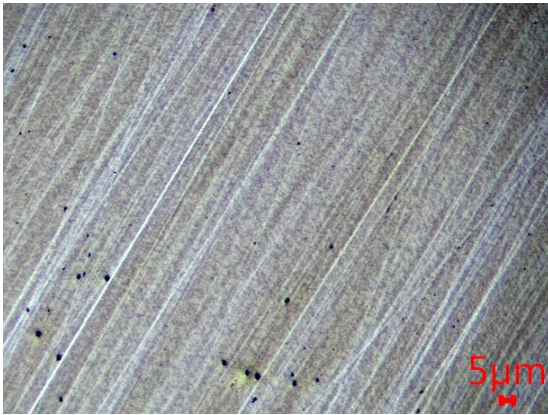
Kaplama alanı (cm²): 1,51

Kaplama Süresi (saat): 3,5

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

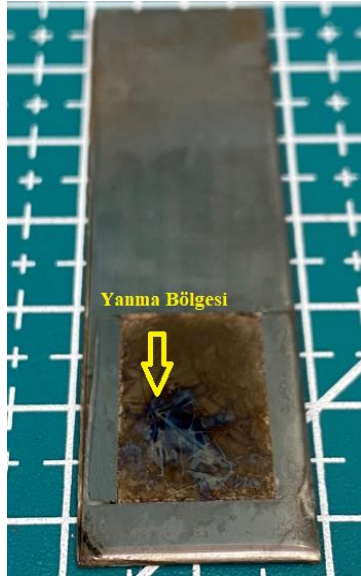
Resim 3.11. T2P kodlu çözelti ile tekrarlanan nikel kaplamanın görüntüsü

Resim 3.11’de T2P çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde tekrarlanan potasyum hidrojen tartarat (PHT) katkılı nikel kaplama sonucu verilmiştir. T2P çözeltisi içerisinde yapılan bir önceki kaplamaya göre uygulanan voltaj değeri ve kaplama süresi düşürülerek, uygulanan sıcaklık ve karıştırma hızı arttırılmıştır. Değiştirilen bu parametreler sonucunda genel olarak homojen bir kaplamanın gerçekleştiği ve parlak bir kaplama yüzeyi elde edildiği görülmüştür.. Ancak bunun aksine kaplama yüzeyindeki bazı bölgelerde noktasal boşluklar olduğu belirlenmiştir. Kaplama bölgesinin optik mikroskop ile görüntüsü Şekil 3.40’da verilmiştir.



Şekil 3.40. T2P kodlu çözelti içerisinde tekrarlanan nikel kaplamanın optik mikroskop görüntüsü (10X büyütme)

Şekil 3.40 incelendiğinde mevcut yüzeydeki nikel kaplamanın çizgiler boyunca gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Kaplama sonucunda ise T2P çözeltisi içerisinde üretilen bir önceki kaplamaya göre nikel tanelerinin boyutunun küçüldüğü de gözlemlenmiştir. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T2P çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T2P çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye 0,05 g nikel birikimi kadar akım geçişi sağlanmıştır.



T2S Çözeltisi İçerisinde Yapılan Ni Kaplama

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 2,1

Uygulanan sıcaklık (°C): 90

Karıştırma hızı (devir/dakika): 220

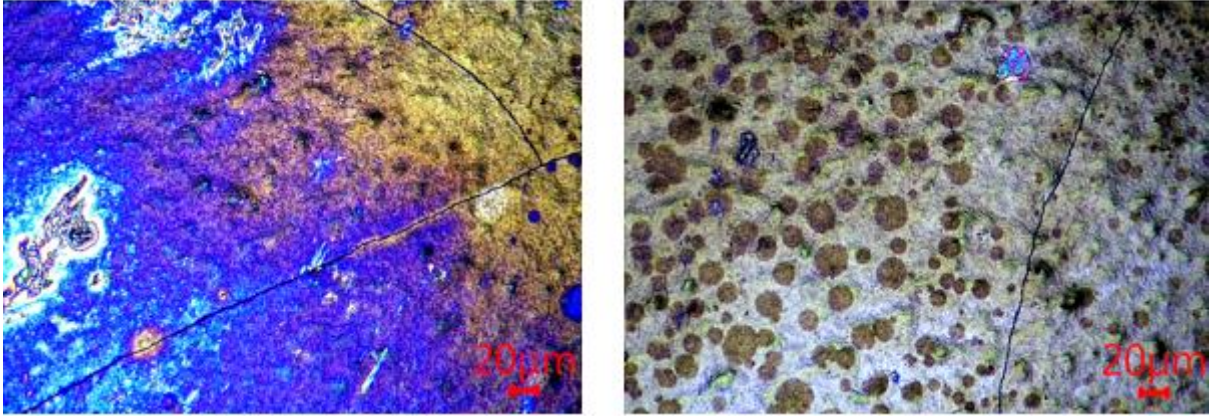
Kaplama alanı (cm²): 2,25

Kaplama Süresi (saat): 4

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

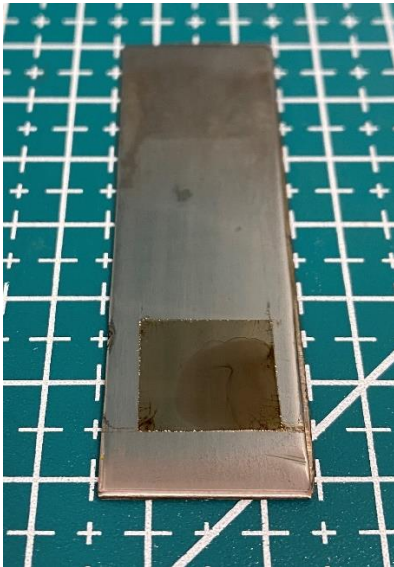
Resim 3.12. T2S kodlu çözelti ile elde edilen nikel kaplamanın görüntüsü

Resim 3.12’de T2S çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleşen nikel kaplama sonucu verilmiştir. Görseldeki mevcut kaplamanın homojen olarak gerçekleşmediği ve belirli bölgelerinde akım yoğunluğunun fazla olması sebebiyle düzensizlikler meydana gelmiştir. Aynı zamanda renk değişimlerinin olduğu bu alanlarda akım yoğunluğundan kaynaklanan yanma bölgelerinin oluştuğu gözlemlenebilir. Kaplama bölgesinin optik mikroskop ile görüntüsü Şekil 3.41’de verilmiştir.



Şekil 3.41. T2S kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen nikel kaplamanın 10X büyütmede optik mikroskop görüntüsü **(a)** yanma bölgesi **(b)** kaplama bölgesi

Şekil 3.41 incelendiğinde akım yoğunluğu sonucu oluşan yanma bölgesinde renk değişimleri gözlemlenmiştir. Aynı zamanda yüzeyde yükselti farklılıklarından kaynaklanan pürüzlülükler mevcuttur. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T2S çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T2S çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye 0,07 g nikel birikimi kadar akım geçişi sağlanmıştır. Kaplama yüzeyi özelliklerinin iyileştirilmesi için T2S çözeltisinde yapılan kaplama tekrarlanmıştır.



T2S Çözeltisi İçerisinde Yapılan Ni Kaplama (2)

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 1,9

Uygulanan sıcaklık (°C): 105

Karıştırma hızı (devir/dakika): 700

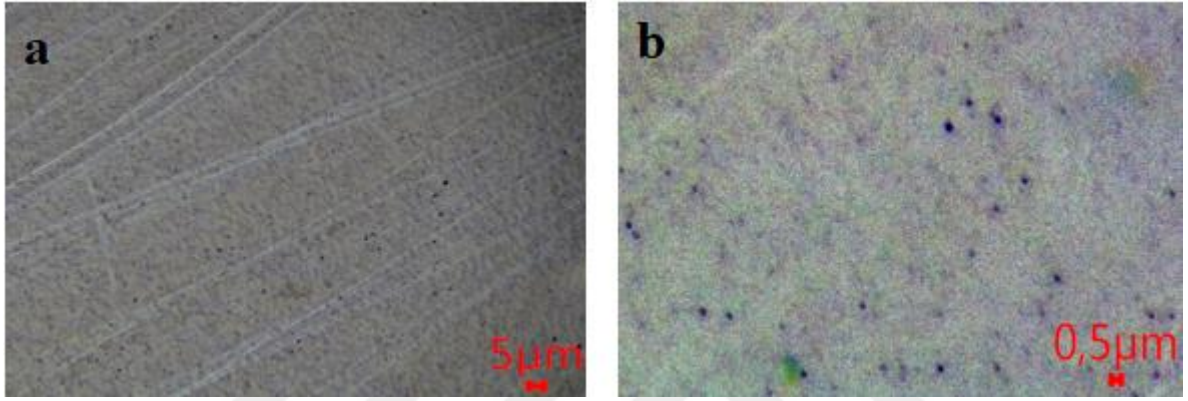
Kaplama alanı (cm²): 1,56

Kaplama Süresi (saat): 3,5

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

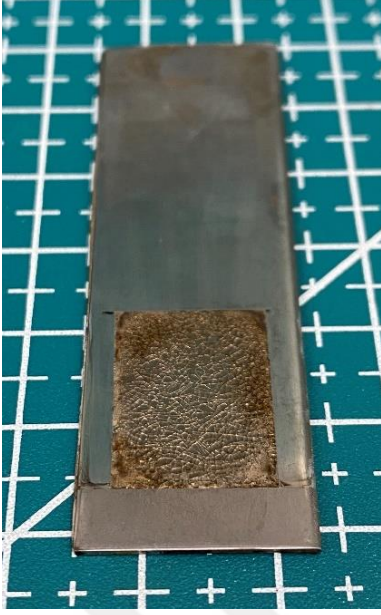
Resim 3.13. T2S kodlu çözelti ile tekrarlanan nikel kaplamanın görüntüsü

Resim 3.13'te T2S çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde tekrarlanan sodyum sitrat tribazik (SCT) katkılı nikel kaplama sonucu verilmiştir. T2S çözeltisi içerisinde yapılan bir önceki kaplamaya göre uygulanan voltaj değeri ve kaplama süresi düşürülerek, uygulanan sıcaklık ve karıştırma hızı arttırılmıştır. Değiştirilen bu parametreler sonucunda homojen dağılımda kaplama gerçekleştirilmiş olup parlak ve pürüzsüz bir kaplama yüzeyi elde edilmiştir. Kaplama bölgesinin optik mikroskop ile görüntüsü Şekil 3.42'de verilmiştir.



Şekil 3.42. T2S kodlu çözelti içerisinde tekrarlanan nikel kaplamanın optik mikroskop görüntüsü **(a)** 10X **(b)** 50X büyütmede

Şekil 3.42 incelendiğinde mevcut yüzeydeki nikel kaplamanın homojen bir dağılıma sahip olduğu ve elektrot yüzeyini tamamıyla kapladığı görülmektedir. T2S çözeltisinde yapılan ilk kaplama ile karşılaştırıldığında burada yanma bölgeleri ve düzensizlikler meydana gelmemiştir. Elde edilen kaplama parlak ve pürüzsüz olup bir önceki kaplamaya göre yüzey özellikleri iyileştirilmiştir. Kaplama sonucunda biriken nikel taneleri 1µm'den küçük boyutlarda olduğu için nano boyutta kaplama elde edildiği söylenebilir. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T2S çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T2S çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye 0,0423 g nikel birikimi kadar akım geçişi sağlanmıştır.



T2N Çözeltisi İçerisinde Yapılan Ni Kaplama

Kullanılan cihaz: Gwinstek

Uygulanan voltaj (V): 2,1

Uygulanan sıcaklık (°C): 90

Karıştırma hızı (devir/dakika): 220

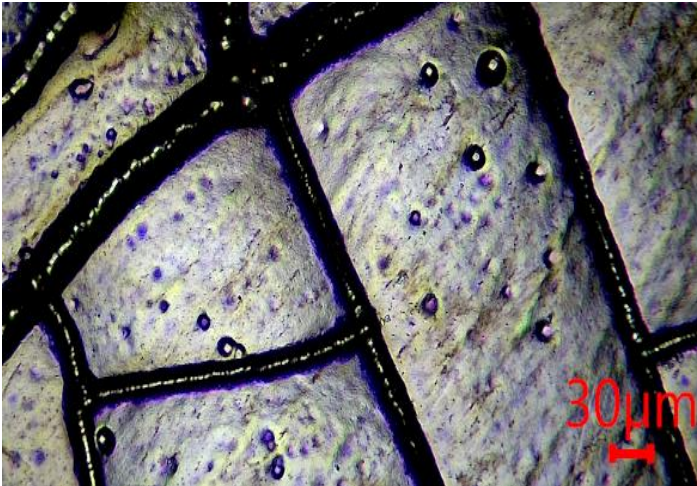
Kaplama alanı (cm²): 2,12

Kaplama Süresi (saat): 4

Altlık Malzeme (Elektrot): Yumuşak çelik (mild steel)

Resim 3.14. T2N kodlu çözelti ile elde edilen nikel kaplamanın görüntüsü

Resim 3.14'te T2N çözeltisi içerisinde belirlenen parametreler ile yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleşen çinko kaplama sonucu verilmiştir. Görselde mevcut kaplamanın elektrot yüzeyinin tamamını kapladığı gözükmemektedir. Herhangi bir noktasal boşluk olmamasına rağmen kaplama yüzeyi pürüzlü bir yapıya sahiptir. Kaplama bölgesinin optik mikroskop ile görüntüsü Şekil 3.43'te verilmiştir.



Şekil 3.43. T2N kodlu çözelti içerisinde gerçekleşen nikel kaplamanın 10X büyütmede optik mikroskop görüntüsü

Şekil 3.43 incelendiğinde elektrot yüzeyinde oluşan nikel kaplamanın belirli sınırlar içerisinde gerçekleştiği söylenebilir. Sınır bölgeleri içerisinde bulunan nikel kaplama pürüzlü bir yapıya sahiptir. Ancak çinko kaplamaya kıyasla daha ince bir tane yapısı elde edilmiştir. Yüzeyde yükseklik farklarından kaynaklanan girintili ve çıkıntılı yapılar mevcuttur. Mevcut olan girinti çıkıntıların oranı yüzey kalınlığı ve pürüzlülüğü sonuçlarında belirlenecektir. Faraday yasasına ait olan denklem 1.1 kullanılarak T2N çözeltisi içerisinde gerçekleşen kaplamanın miktarı hesaplanmıştır. Buna göre T2N çözeltisi içerisinde yumuşak çelik yüzeye 0,066 g nikel birikimi kadar akım geçişi sağlanmıştır.

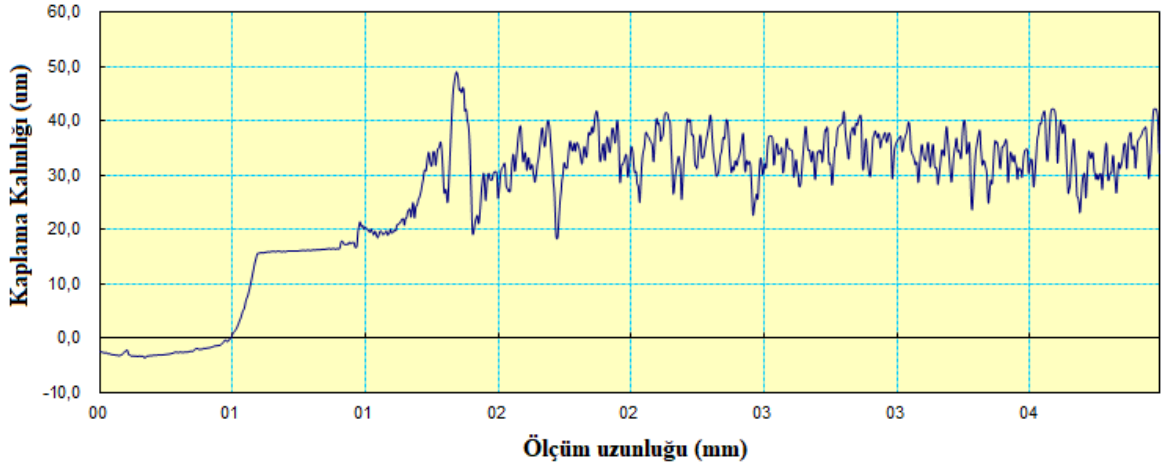
Yürütülen tez çalışmasında sekiz adet DES kullanarak on bir adet kaplama üretilmiştir. Bazı kaplamaların tekrarlanması sonucunda kaplama sayısı on bire ulaşmıştır. Kaplamaların sonuçları incelendiğinde katkı maddelerinin eklenmesinin ve kaplama parametrelerinin değiştirilmesinin kaplamanın yüzey özelliklerini etkilediği açık bir şekilde görülmüştür. Çinko kaplamada noktasal boşlukların oluşumu NH_4Cl ve SCT katkı maddeleri ile engellenmiştir. Aynı zamanda T1N çözeltisinde yapılan kaplama parametrelerinin de yüzey özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. Nikel kaplamada ise katkı maddeleri içeren T2P ve T2S çözeltilerinde yapılan kaplamalarda akım yoğunluğunun fazla olması sonucu oluşan ve aynı zamanda kaplama üzerinde renkli kısımları temsil eden yanma bölgeleri oluşumu gözlemlenmiştir. Bunun üzerine kaplama parametreleri değiştirilerek tekrarlanan işlemler sonrasında yanma bölgeleri giderilerek yüzey özellikleri geliştirilmiştir. T2N çözeltisinde gerçekleşen kaplama yapısında ise belirli sınırlar içerisinde nikel birikimleri olduğu görülmektedir ve bununla birlikte yüzey pürüzlülüğü miktarının fazla olduğu söylenebilir. Dolayısıyla T2N çözeltisinde gerçekleşen kaplama yapısında amonyum klorür (NH_4Cl) katkı maddesinin etkisi açık bir şekilde görülmektedir.

3.4. Kaplamaların Kalınlık ve Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Sonuçları

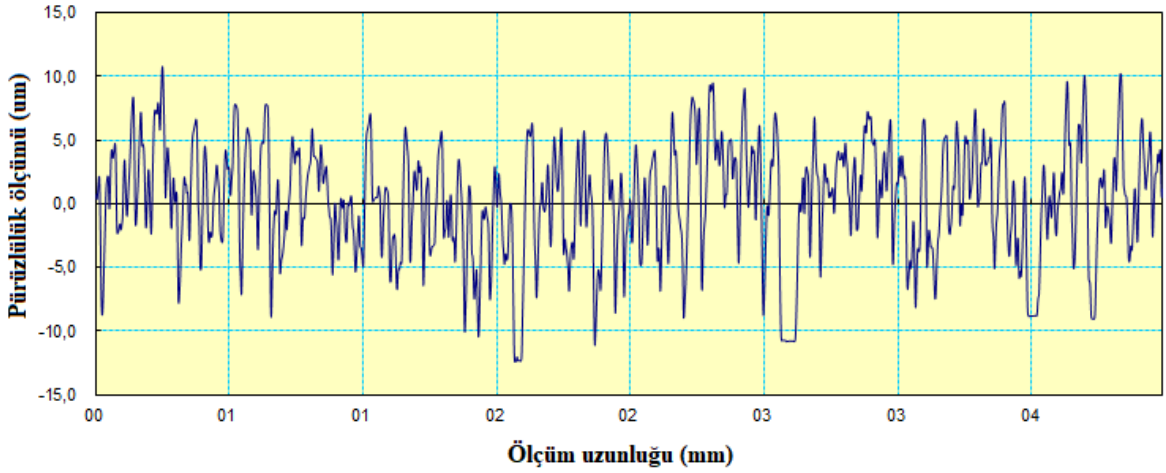
Kaplama sonuçlarına göre sekiz DES için seçilen sekiz kaplama yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı analizine tabi tutulmuştur. Üretilen kaplamaların kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri Mitutoyo SJ-210 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. Çinko kaplamaların kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları

T1 çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı Şekil 3.44 ve Şekil 3.45'te verilmiştir.



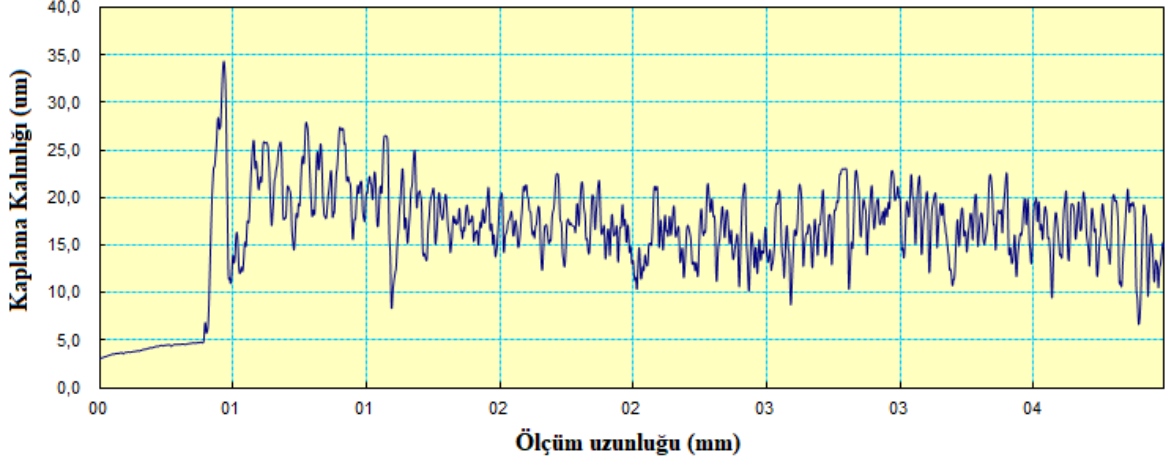
Şekil 3.44. T1 kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın kalınlık sonuçları



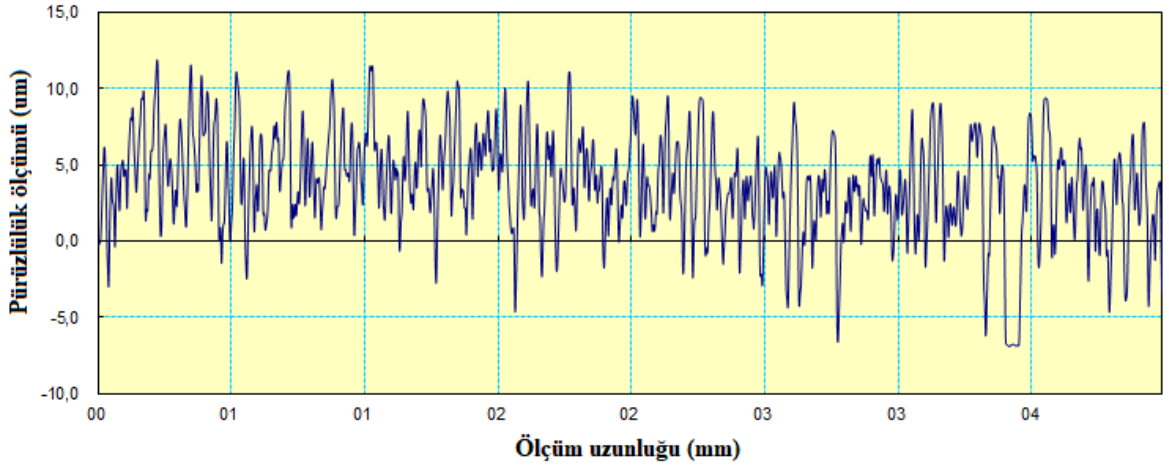
Şekil 3.45. T1 kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın pürüzlülük sonuçları

Şekil 3.44 incelendiğinde kaplama kalınlığının 30 µm'den yüksek olduğu söylenebilir. Şekil 3.45 incelendiğinde ise kaplama yüzeyinin pürüzlü olduğu görülmektedir. Yüzey +10µm ve -10µm aralığında pürüzler içermektedir. Kaplama üzerinde mevcut olan pürüzlülüğün sebebi, elektrot yüzeyinde biriken çinko tanelerinin oluşturduğu yükselti farklılıkları olarak açıklanabilir.

T1P çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı Şekil 3.46 ve Şekil 3.47’de verilmiştir.



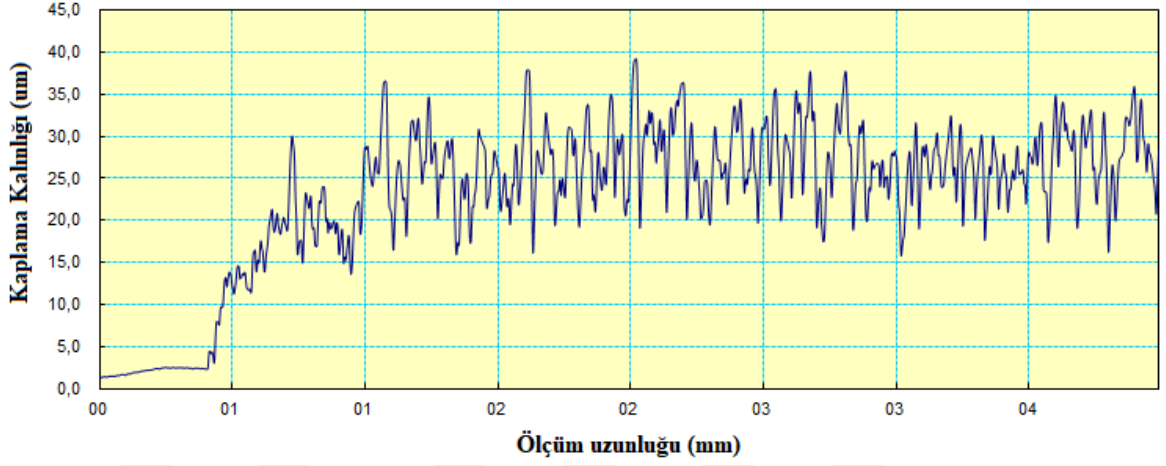
Şekil 3.46. T1P kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın kalınlık sonuçları



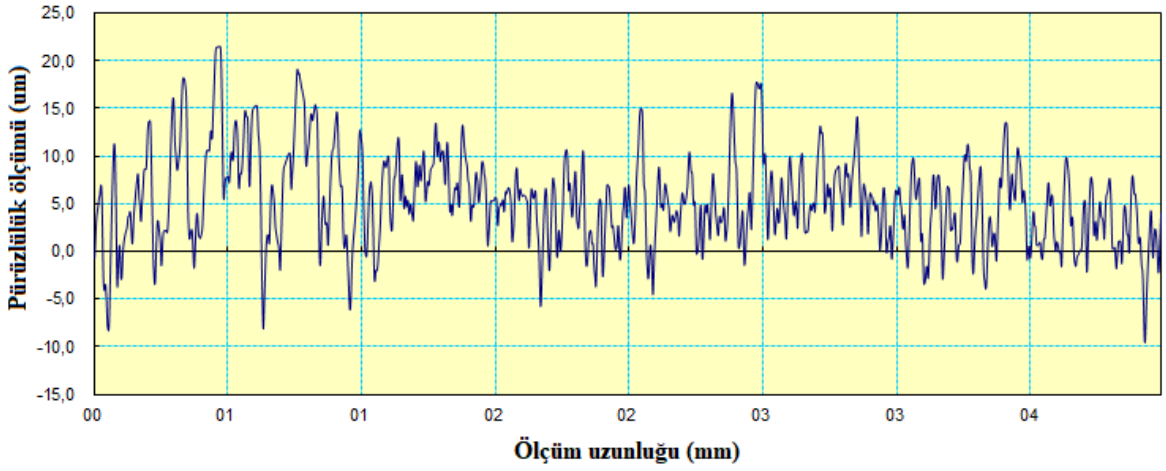
Şekil 3.47. T1P kodlu Çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın pürüzlülük sonuçları

Şekil 3.46 incelendiğinde T1P çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın kalınlık değerinin ortalama 15µm olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.47 incelendiğinde ise çinko kaplı yüzeyin pürüzlü olduğu gözükmemektedir. Pürüzlülük değeri $\sim +10\mu\text{m}$ ile $\sim -10\mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün sebebi çinko tanelerinin büyük olması ve taneler arası yükselti farklılıklarının olması olarak söylenebilir.

T1S çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı Şekil 3.48 ve Şekil 3.49’da verilmiştir.



Şekil 3.48. T1S kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın kalınlık sonuçları



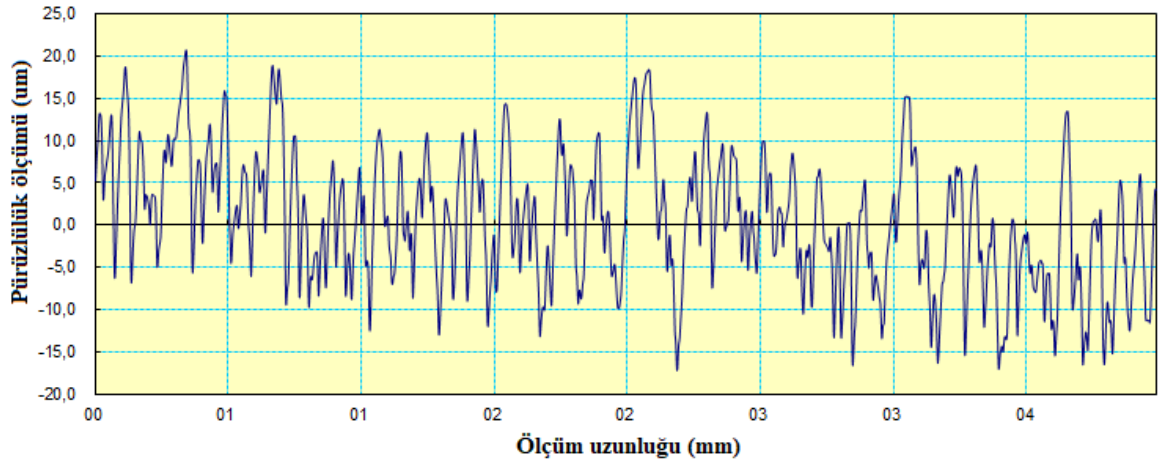
Şekil 3.49. T1S kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın pürüzlülük sonuçları

Şekil 3.48 incelendiğinde T1S çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın kalınlık değerinin 15-20µm üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Kalınlık ölçüm sonuçlarına göre kaplama yüzeyinde herhangi bir kalınlık miktarında azalma meydana gelmemiştir. Şekil 3.49 incelendiğinde ise pürüzlü bir kaplama yüzeyi elde edildiği gözükmemektedir. Pürüzlülük miktarı ~+20µm ile ~-10µm arasında değişmektedir.

T1N çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı Şekil 3.50 ve Şekil 3.51’de verilmiştir.



Şekil 3.50. T1N kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın kalınlık sonuçları

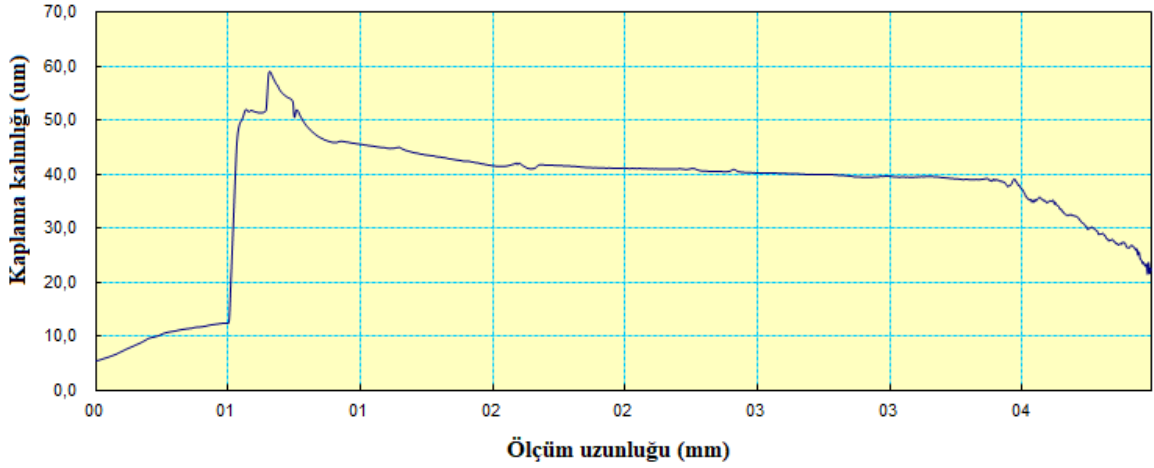


Şekil 3.51. T1N kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın pürüzlülük sonuçları

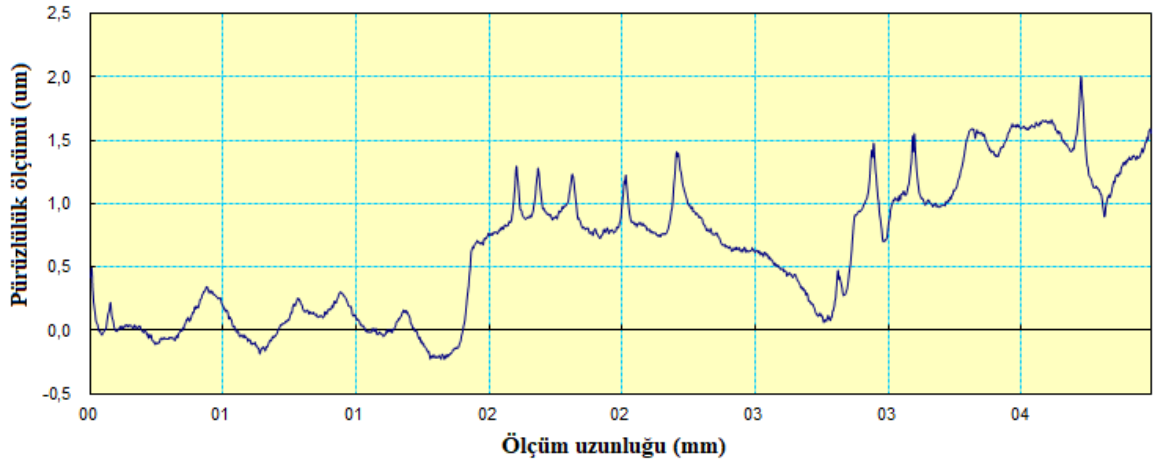
Şekil 3.50 incelendiğinde T1N çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın kaplamanın kalınlık değerinin orta bölgelerde 60µm değerinin üstünde olduğu görülmüştür. Kaplama yüzeyinde ölçüm boyunca kalınlık düşüşü gözlemlenmemiştir. Şekil 3.51 incelendiğinde ise kaplama yüzeyinin pürüzlülük oranının fazla olduğu görülmektedir. Yüzeydeki pürüzlülük miktarı $\sim +20\mu\text{m}$ ile $\sim -15\mu\text{m}$ arasında değişmektedir.

3.4.2. Nikel kaplamaların kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları

T2 çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı Şekil 3.52 ve Şekil 3.53'te verilmiştir.



Şekil 3.52. T2 kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın kalınlık sonuçları

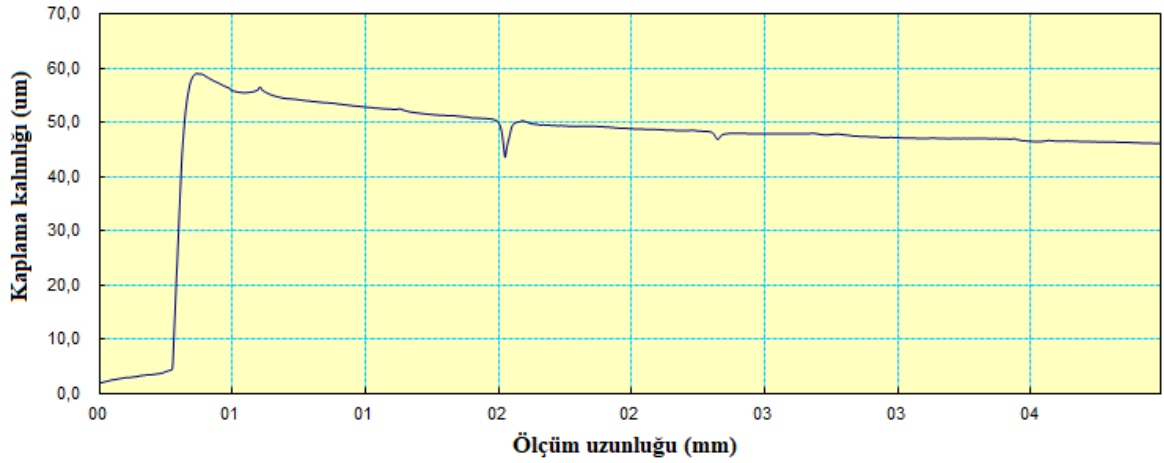


Şekil 3.53. T2 kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın pürüzlülük sonuçları

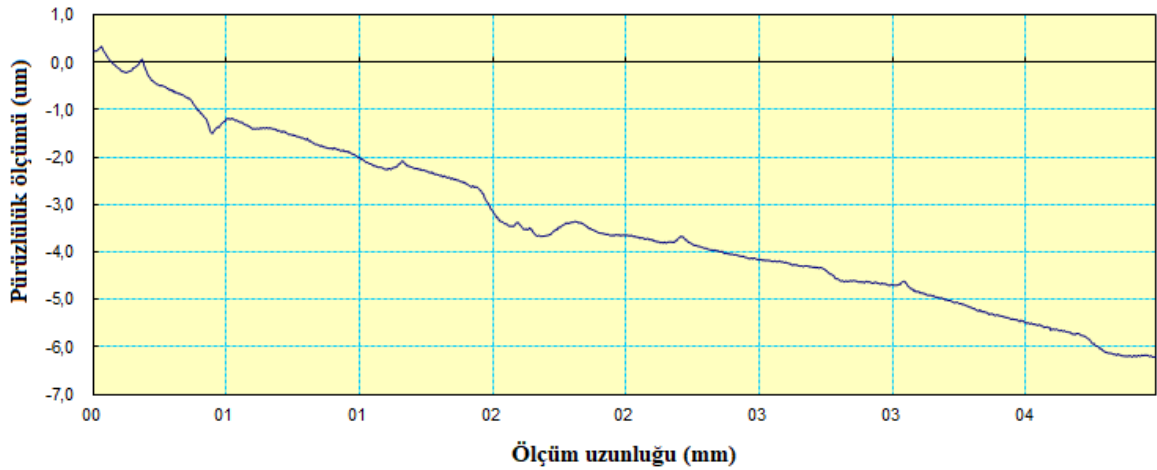
Şekil 3.52 incelendiğinde T2 çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın kalınlık değerleri 60µm değerine ulaşmış daha sonra 40µm değerinde devam etmiştir. Ölçüm skalasının son bölgesinde ise 20µm'lik kalınlık düşüşü meydana gelmiştir. Şekil 3.53 incelendiğinde ise çinko kaplamaya kıyasla daha az pürüzlü yapı elde edildiği görülmektedir. Pürüzlülük miktarı ise 0,5µm'den küçüktür. Pürüzlülüğün nano boyutta olması kaplamanın ayna gibi

parlak görünümüne sahip olmasının sebebini açıklayabilir. Ölçülen pürüzlülük miktarı sonucunda T2 çözeltisi içerisinde yapılan nikel kaplamanın çinko kaplamadan en az 20 kat daha az pürüzlü yapıya sahip olduğunu belirtmektedir.

T2 çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı Şekil 3.54 ve Şekil 3.55’de verilmiştir.



Şekil 3.54. T2P kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın kalınlık sonuçları

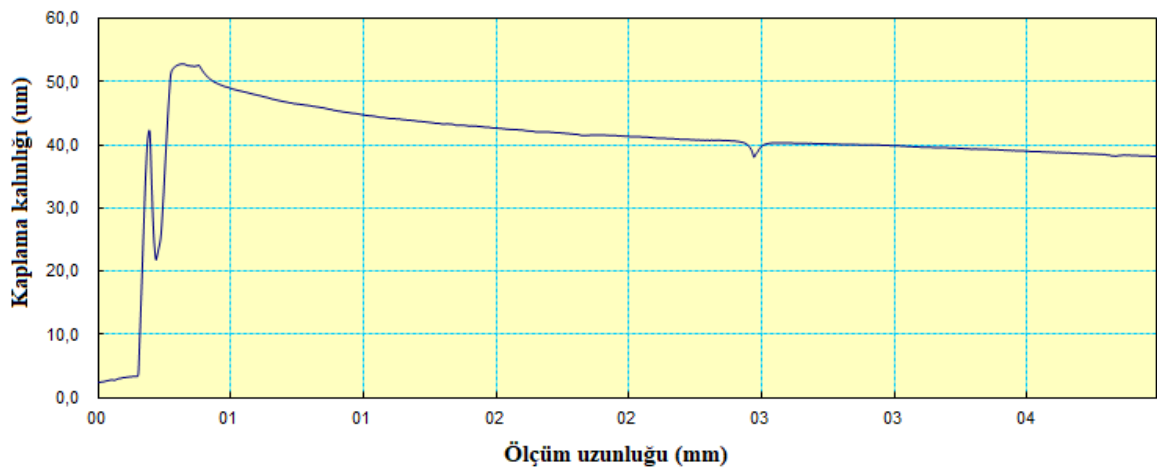


Şekil 3.55. T2P kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın pürüzlülük sonuçları

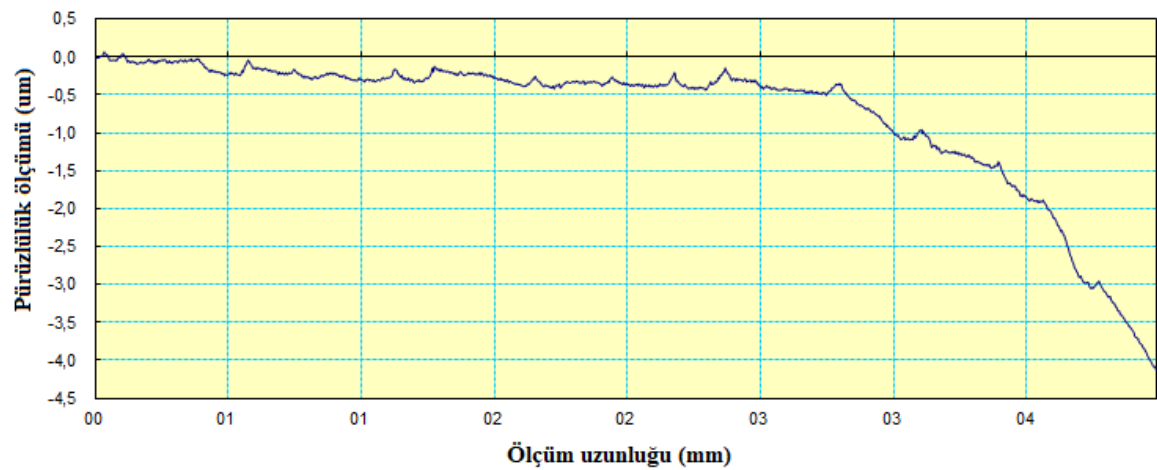
Şekil 3.54 incelendiğinde T2P çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın kalınlık değeri 45µm'nin üzerinde olduğu görülmüştür. Kaplama yüzeyinde ani kalınlık düşüşü

bulunmamaktadır. Ölçüm boyunca $\sim 10\mu\text{m}$ 'lık kalınlık düşüşü olmuştur. Bu değer ise $\sim 60\mu\text{m}$ değere ulaşan bir kaplama kalınlığı için göz ardı edilebilecek bir değerdir. Şekil 3.55 incelendiğinde ise T2 çözeltisinde yapılan nikel kaplamaya kıyasla pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Ölçüm skalası boyunca ise yaklaşık $6,5\mu\text{m}$ kalınlık düşüşü olduğu görülmektedir.

T2S çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı Şekil 3.56 ve Şekil 3.57'de verilmiştir.



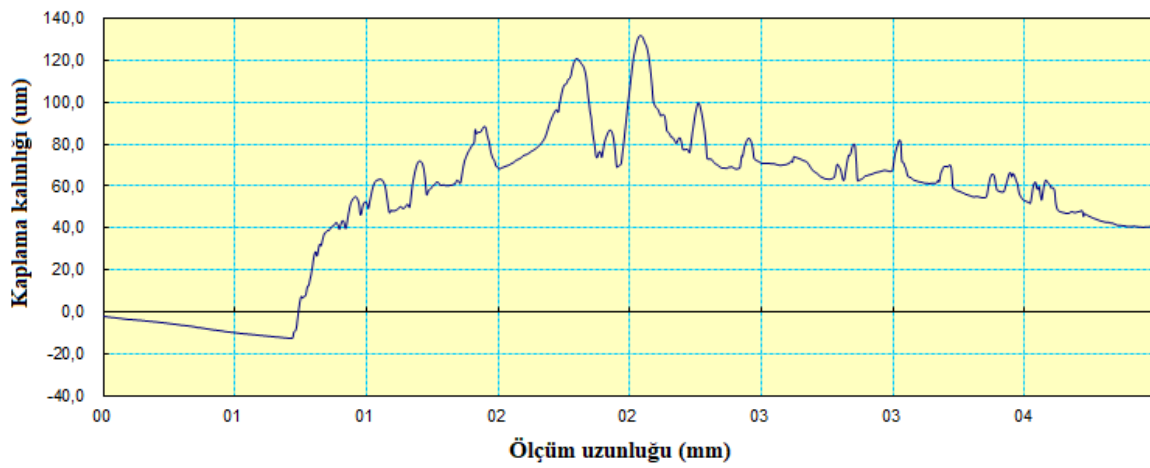
Şekil 3.56. T2S kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın kalınlık sonuçları



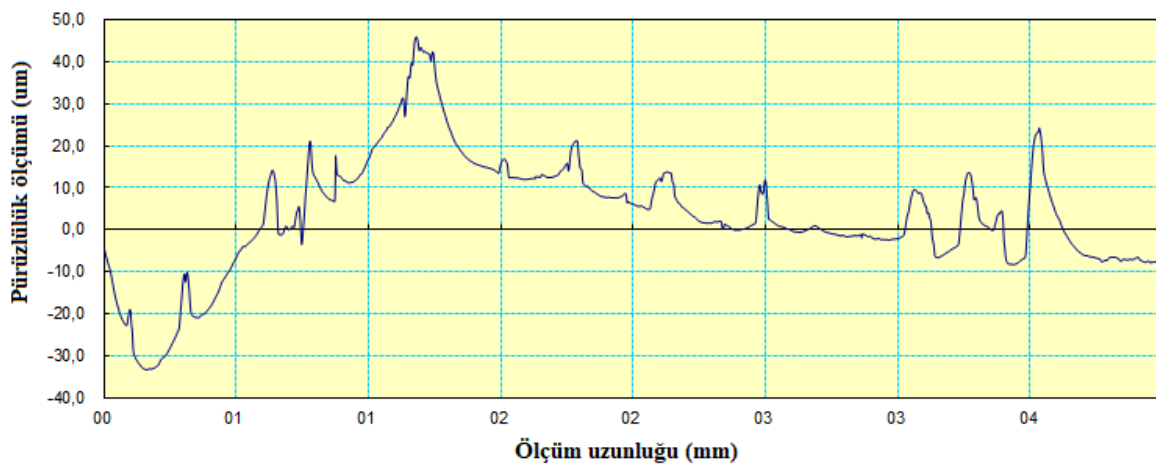
Şekil 3.57. T2S kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın pürüzlülük sonuçları

Şekil 3.56 incelendiğinde T2S çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın kalınlık değerleri $\sim 53\mu\text{m}$ değerine ulaşmış daha sonra $\sim 39\mu\text{m}$ değerinde devam etmiştir. Kaplama kalınlığının ölçüm skalası boyunca $39\mu\text{m}$ üzerinde kaldığı görülmüştür. Şekil 3.57 incelendiğinde ise yüzey pürüzlülük değerlerinin $0,3\mu\text{m}$ 'den küçük olduğu görülmüştür. Ölçüm skalasının son bölgelerine doğru ise $\sim 4,5\mu\text{m}$ 'lik kalınlık düşüşü meydana gelmiştir.

T2N çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı Şekil 3.58 ve Şekil 3.59'da verilmiştir.



Şekil 3.58. T2N kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın kalınlık sonuçları



Şekil 3.59. T2N kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın pürüzlülük sonuçları

Şekil 3.58 incelendiğinde T2N çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın kalınlık değeri en yüksek $\sim 130\mu\text{m}$ değerini göstermiş olup ölçüm boyunca $\sim 40\mu\text{m}$ kalınlık değerinin üzerinde kalmıştır. Şekil 3.59 incelendiğinde ise oldukça fazla miktarda girintili çıkıntılı yapıların oluştuğu söylenebilir. Mevcut yüzeydeki girintiler $\sim 30\mu\text{m}$, çıkıntılara ise $\sim 45\mu\text{m}$ olarak söylenebilir. Bunun sonucunda kaplama yapısının pürüzlü olduğu söylenebilir. Ancak pürüzlülük değeri kaplamanın her bölgesinde aynı olmayıp farklı kaplama bölgelerine göre değişmektedir.

Tez çalışmasında kullanılan tüm DES'lere ait kaplamaların yüzey pürüzlülük ve kaplama kalınlığı analizleri yapılmıştır. Sonuçlara göre çinko kaplamaların pürüzlülük oranı nikel kaplamalara kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür. T1 çözeltisi içerisine eklenen katkı maddelerinin kalınlık ve pürüzlülük etkilerine bakılacak olunursa NH_4Cl katkı maddesinin kaplama kalınlığını en az iki kat arttırdığı görülmüştür. NH_4Cl katkı maddesi kaplama kalınlığını arttırmasına rağmen kaplama yüzey pürüzlülüğünü de bir miktar arttırdığı söylenebilir. T2 DES çözeltisi içerisine eklenen katkı maddelerinin kalınlık ve pürüzlülük etkilerine bakıldığında PHT ve SCT katkı maddelerinin yüzey pürüzlülüğünü azalttığı görülmüştür. NH_4Cl katkı maddesinin ise kaplama kalınlığını en yüksek değere çıkartmasına rağmen oldukça yüksek değerlerde girintili ve çıkıntılı yapıların mevcut olduğu söylenebilir. Sonuç olarak T1 ve T2 çözeltilerine eklenen katkı maddelerinin kaplamanın yüzey pürüzlülük ve kalınlık değerlerini etkilediği açık bir şekilde görülmüştür.

3.5. Kaplamaların Sertlik Sonuçları

Tez çalışmasında kullanılan DES'lerin içerisinde üretilen tüm kaplamaların vickers mikro sertlik sonuçları ölçülmüştür. Sertlik ölçümleri Mitutoyo MVK-G100 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler her numune için 200g ve 300g yük değerlerinde altı farklı bölgede gerçekleşmiş olup her bir kaplama için ortalama sertlik değerleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3. Kaplamaların sertlik analizi sonuçları

Kaplama çözeltisi adı	200g ve 300g yük uygulanarak ölçülen ortalama sertlik değeri (Hv)
T1	131,63
T1P	136,3
T1S	143,6
T1N	215,2
T2	281,4
T2P	307,6
T2S	320,7
T2N	622,46
Yumuşak çelik (mild steel)	141

Tablo 3.3 incelendiğinde çinko ve nikel kaplamalar için sertlik değerleri verilmiştir. Aynı zamanda yüzeyinde kaplama bulunmayan yumuşak çeliğin sertlik sonucu verilmiştir. T1 ve T1P çözeltilerinde üretilen kaplamalar haricinde yapılan tüm kaplamalar yumuşak çeliğin sertliğini arttırmıştır. Çinko kaplamaların sertlik değerlerine bakıldığında en yüksek sertlik değeri 281,4 Hv ile NH_4Cl katkı maddesi sağlamıştır. NH_4Cl katkı maddesi sertliği saf çinko kaplamaya göre ~2,13 kat, yumuşak çeliğe göre ~2 kat arttırmıştır. Nikel kaplama değerlerine bakıldığında ise en yüksek sertlik değeri 622,46 Hv ile NH_4Cl katkı maddesi sağlamıştır. NH_4Cl katkı maddesi sertliği saf nikel kaplamaya göre ~2,2 kat, yumuşak çeliğe göre ise ~4,4 kat arttırmıştır. Nikel kaplama için kullanılan tüm katkı maddelerinin saf nikel kaplamanın sertliğini arttırdığı da söylenebilir.

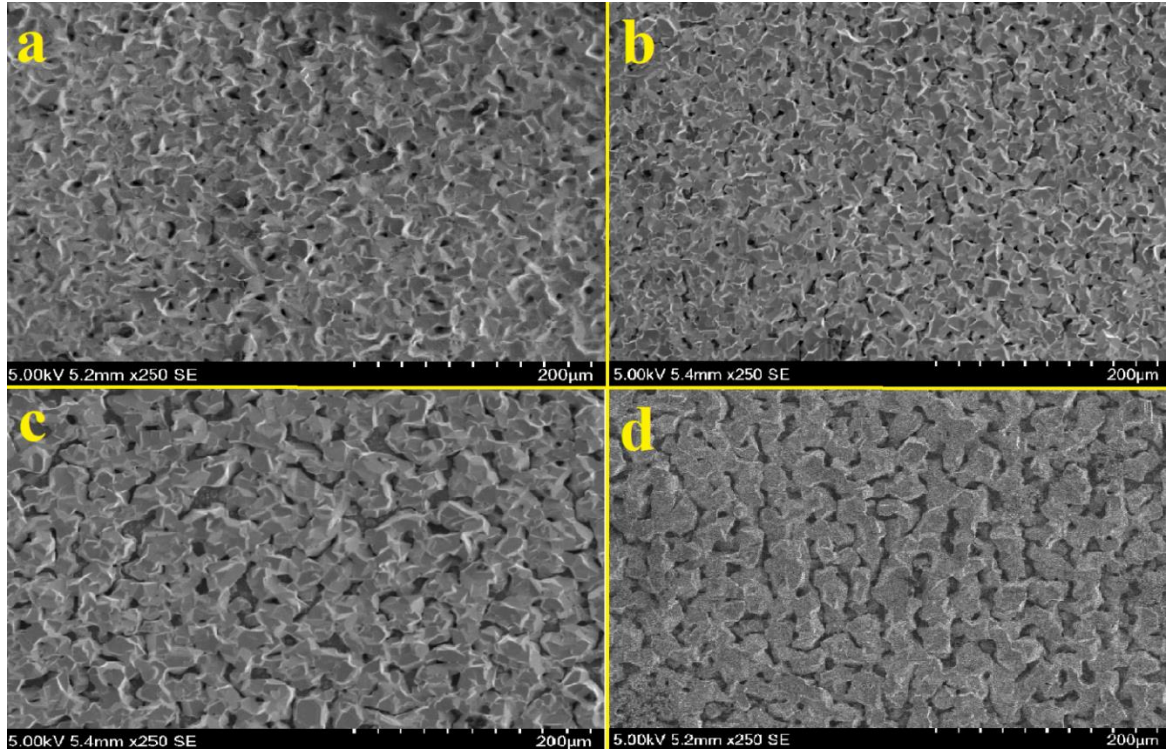
3.6. Kaplamaların SEM-EDS Analizleri

Üretilen kaplamaların ağırlıkça oranları ve yüzey morfoloji özellikleri Hitachi SU3500 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama numunelerinin vakum ortamında hareketini

engellemek amacıyla karbon bant ile kaplama numuneleri tablaya sabitlendi. Üretilen sekiz farklı kaplama için SEM-EDS analizleri yapılmış olup, analiz sonuçları paylaşılmıştır.

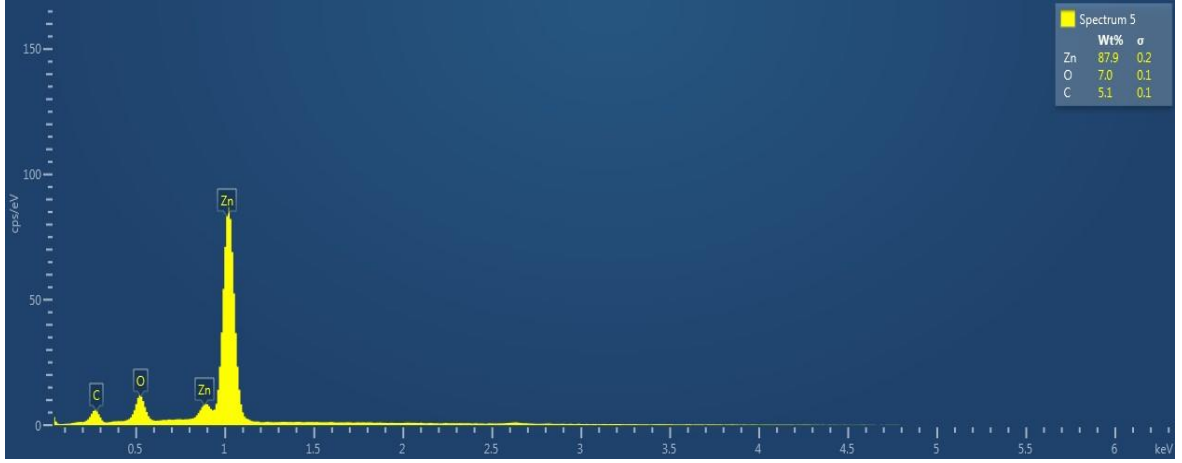
3.6.1. Çinko kaplamaların SEM-EDS analiz sonuçları

Tez çalışmasında üretilen çinko kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 3.60'da verilmiştir.



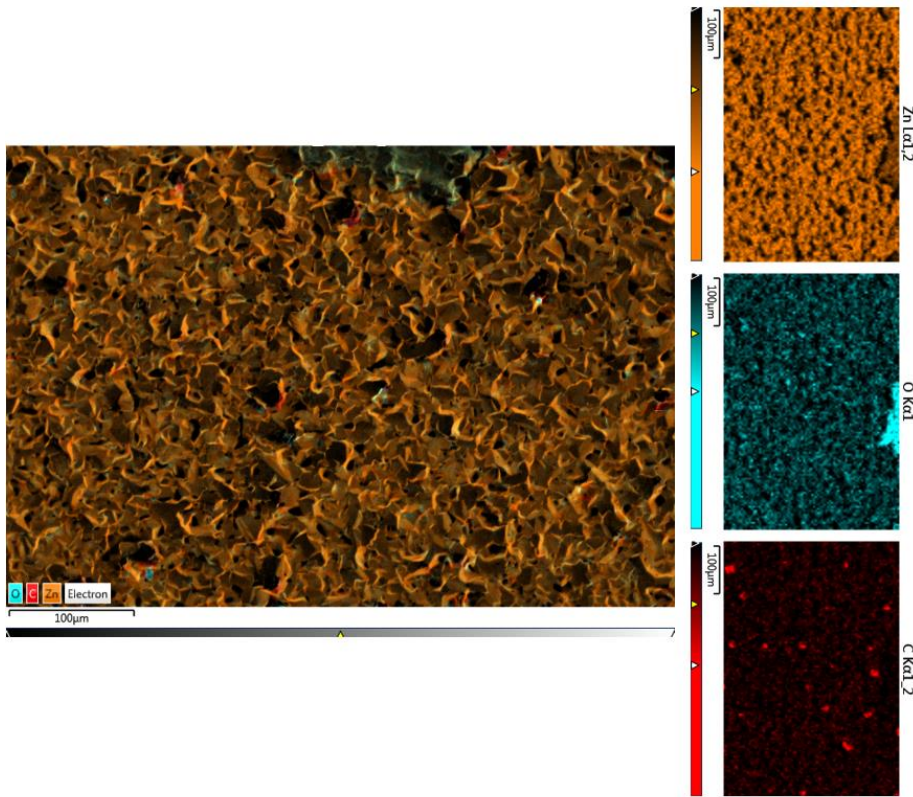
Şekil 3.60. a) T1 b) T1P c) T1S d) T1N kodlu çözeltide gerçekleşen çinko kaplamanın SEM görüntüsü

Şekil 3.60'da çinko kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde çinko tanelerinin varlığı çok net olarak görülmektedir. Saf ve PHT katkılı çinko kaplamaların tane yapılarının birbirine benzerlik göstermesinin yanı sıra SCT ve NH_4Cl katkılı kaplama yüzeyinde ise çinko tanelerinin yapısı değişkenlik göstermiştir.

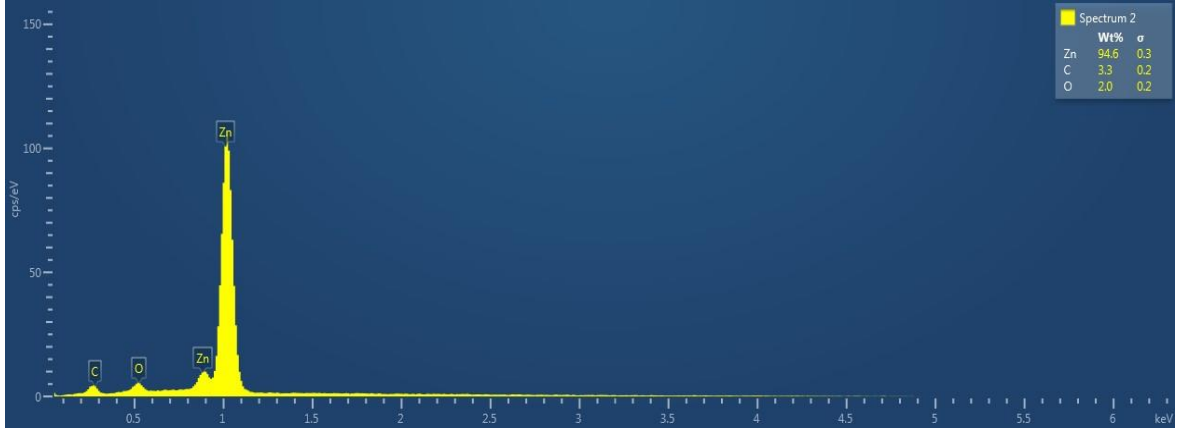


Şekil 3.61. T1 çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS analizi sonuçları

Şekil 3.61'deki EDS analiz sonuçlarına göre T1 çözeltisinde üretilen kaplamanın ağırlıkça ~%87.9'unu çinko oluşturmaktadır. Üretilen çinko kaplamanın EDS haritalama analiz görüntüleri ise Şekil 3.62'de verilmiştir.

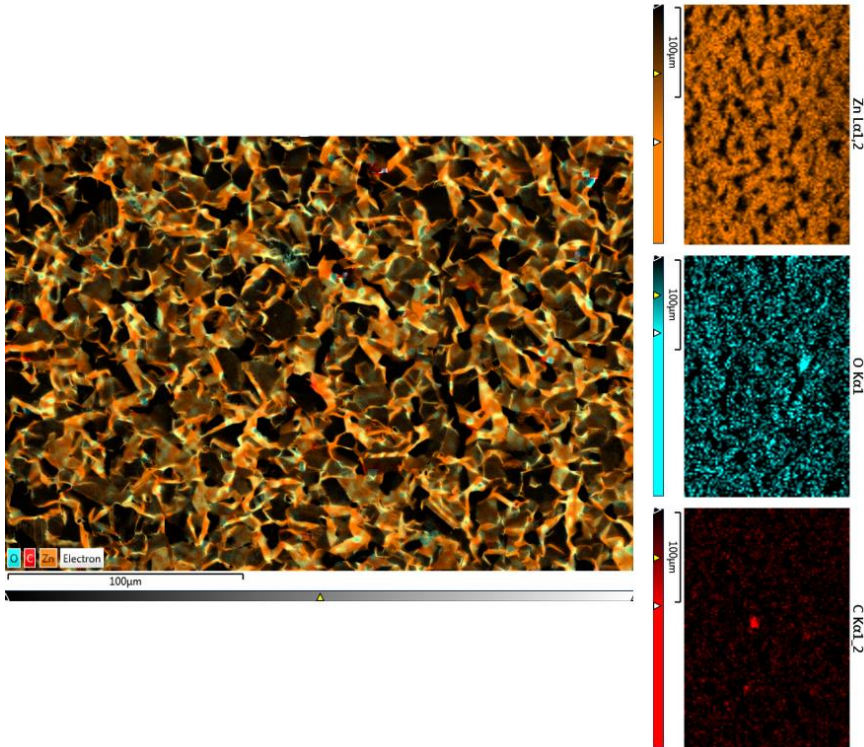


Şekil 3.62. T1 çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS haritalama görüntüsü

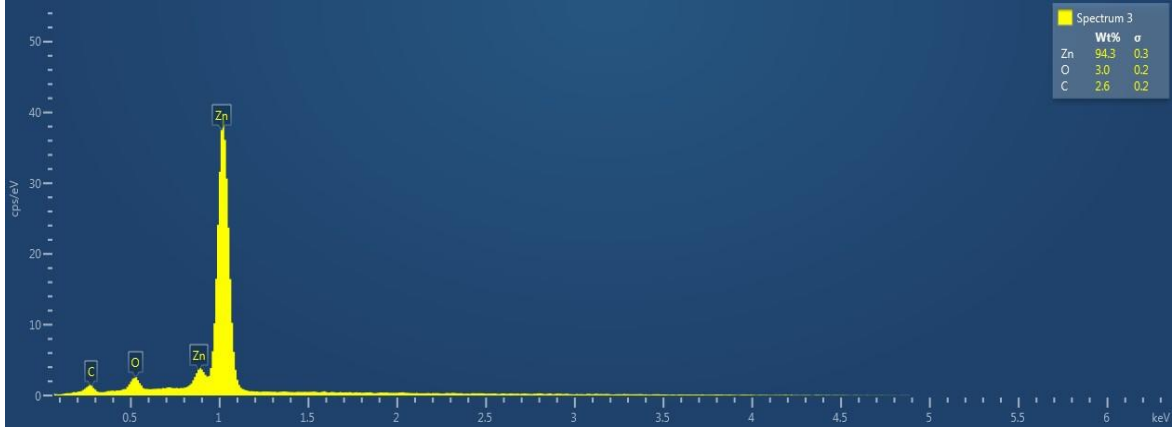


Şekil 3.63. T1P çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS analizi sonuçları

Şekil 3.63'deki EDS analizi sonuçlarına göre T1P çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın ağırlıkça ~%94,6'sını çinko oluşturmaktadır. Üretilen çinko kaplamanın EDS haritalama analiz görüntüleri Şekil 3.64'te verilmiştir.

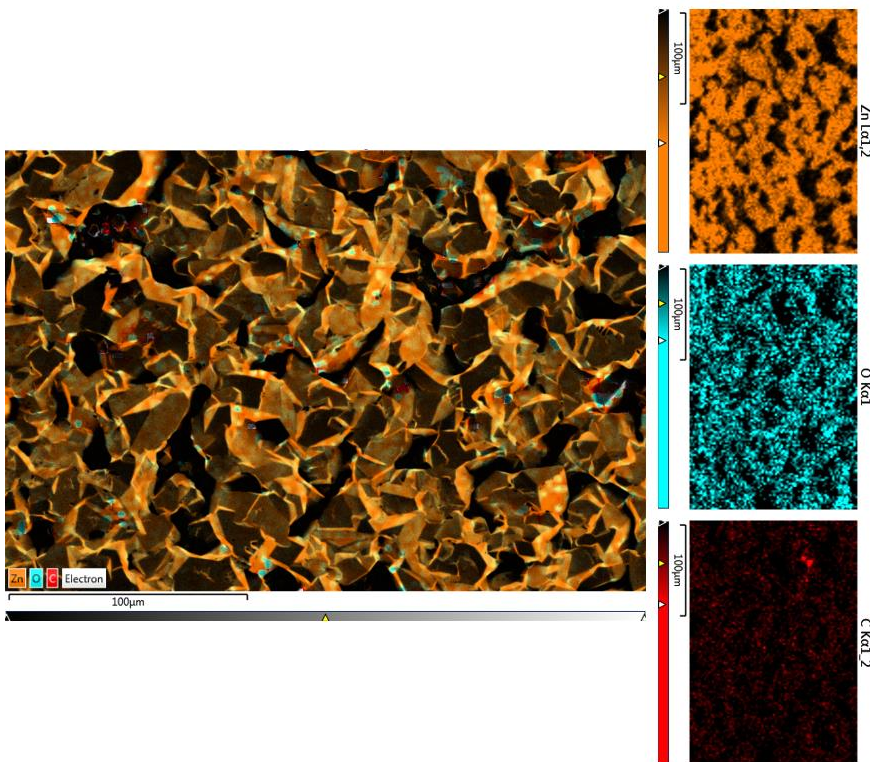


Şekil 3.64. T1P çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS haritalama görüntüsü

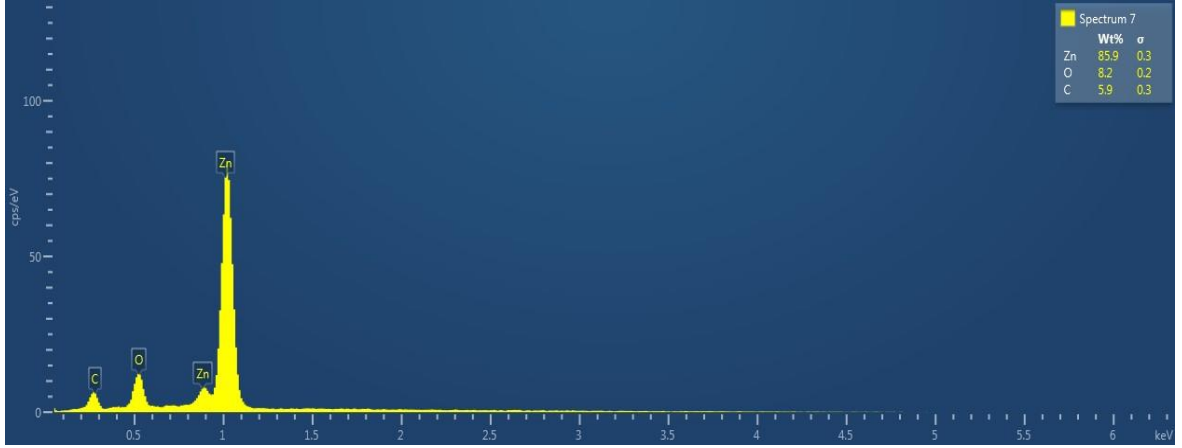


Şekil 3.65. T1S çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS analizi sonuçları

Şekil 3.65'deki EDS analizi sonuçlarına göre T1S çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın ağırlıkça ~%94,3'ünü çinko oluşturmaktadır. Üretilen çinko kaplamanın EDS haritalama analiz görüntüleri Şekil 3.66'da verilmiştir.

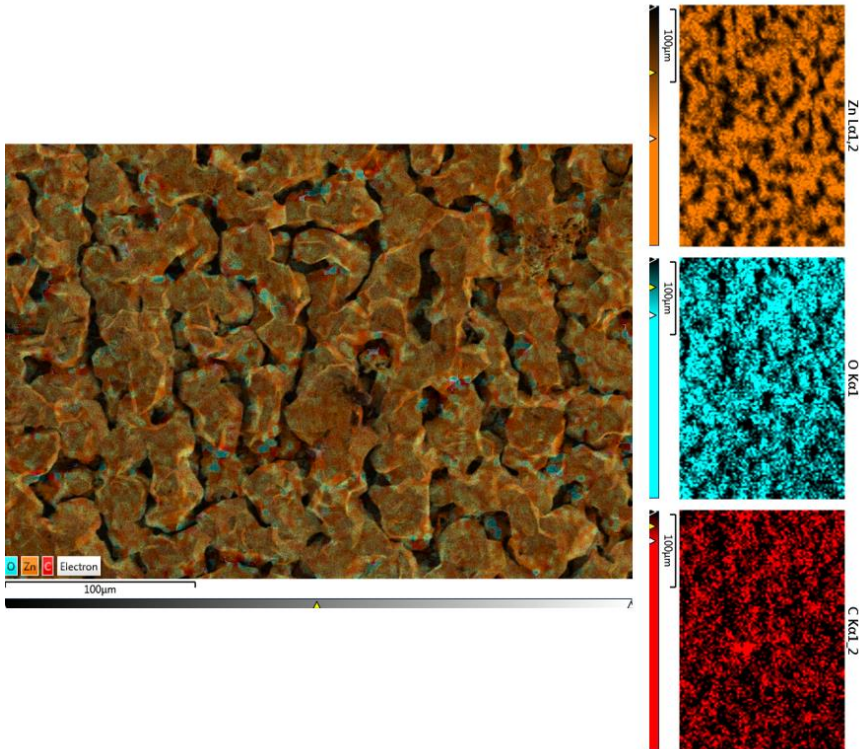


Şekil 3.66. T1S çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS haritalama görüntüsü



Şekil 3.67. T1N çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS analizi sonuçları

Şekil 3.67’deki EDS analizi sonuçlarına göre T1N çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın ağırlıkça ~%85,9’unu çinko oluşturmaktadır. Üretilen çinko kaplamanın EDS haritalama analiz görüntüleri Şekil 3.68’de verilmiştir.

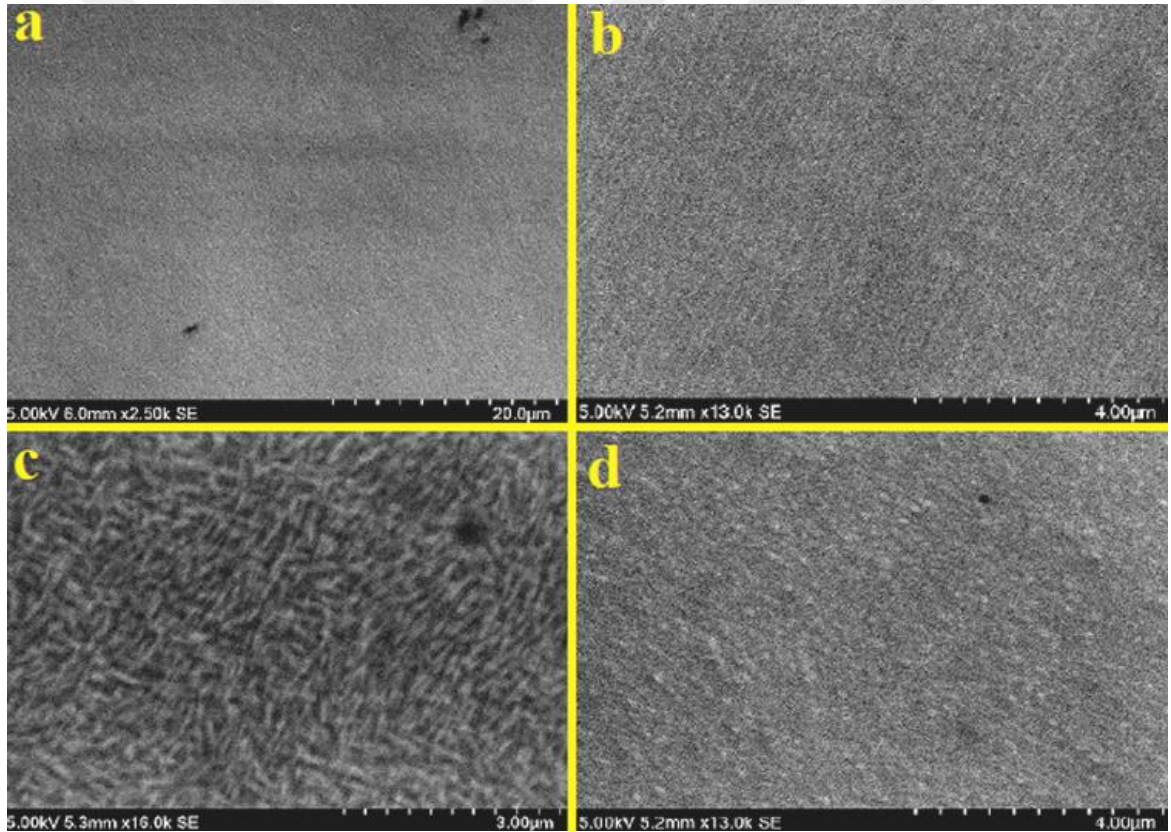


Şekil 3.68. T1N çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın EDS haritalama görüntüsü

EDS haritalama görüntüleri incelendiğinde çinko tanelerinin yoğunluğu açık bir şekilde görülmektedir. Çinko kaplamaların EDS haritalama görüntüleri incelendiğinde ise çok az miktarda bulunan oksijenin çinko tanelerinin belirli bölgelerinde ZnO oluşumuna sebep olduğu da görülmektedir. ZnO oluşumunun sebebi yapılan işlemlerin atmosfer koşullarında gerçekleşmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

3.6.2. Nikel kaplamaların SEM-EDS analizi sonuçları

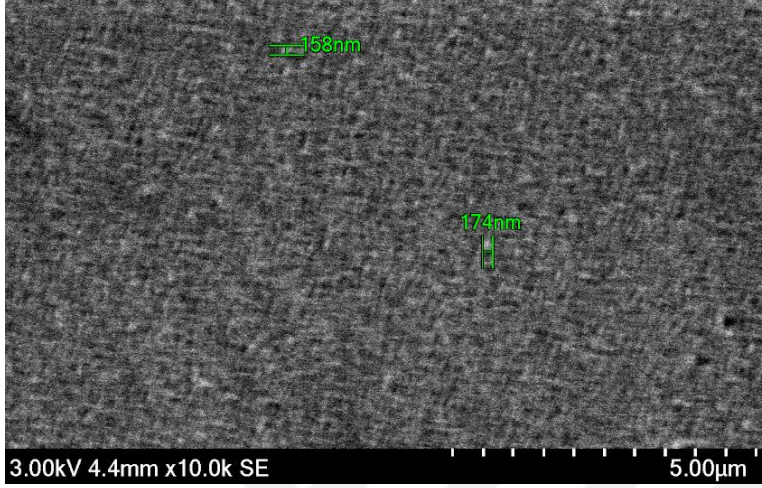
Tez çalışmasında üretilen nikel kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 3.69'da verilmiştir.



Şekil 3.69. a) T2 b) T2P c) T2S d) T2N kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın SEM görüntüsü

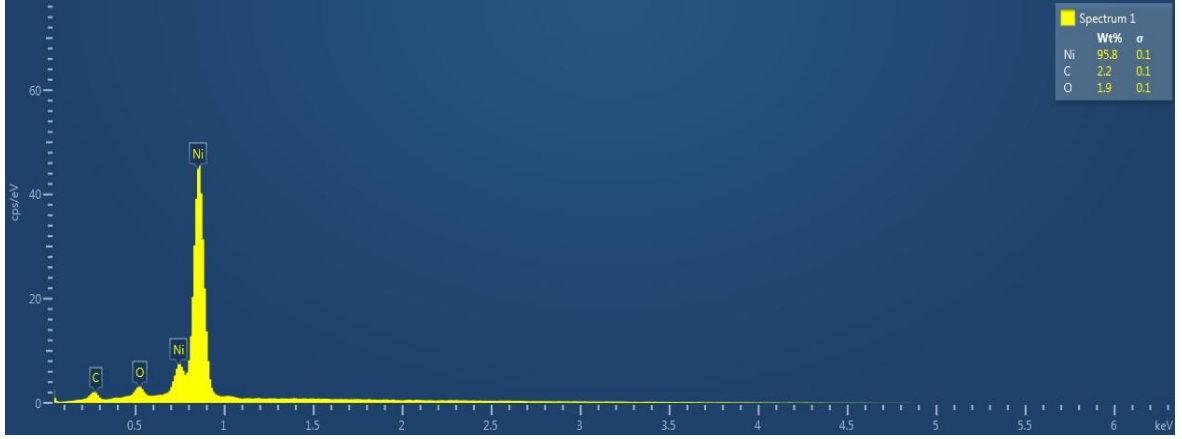
Şekil 3.69'da yumuşak çelik üzerine yapılan homojen nikel kaplama görüntüleri verilmiştir. Çinko kaplamada biriken çinko tanelerine kıyasla çok daha küçük tane boyutuna sahip kaplama yapısı elde edilmiştir. Şekil 3.69 c'de 0,05M SCT katkı maddesi içeren

kaplamanın SEM görüntüsü verilmiştir. Görsel incelendiğinde SCT katkı maddesi eklenen kaplamanın tane yönlenmesi diğer kaplamalarda oluşan tane yönlenmelerinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. Aynı zamanda SEM görüntüleri incelenen tüm nikel kaplamaların nano boyutta gerçekleştiği söylenebilir.



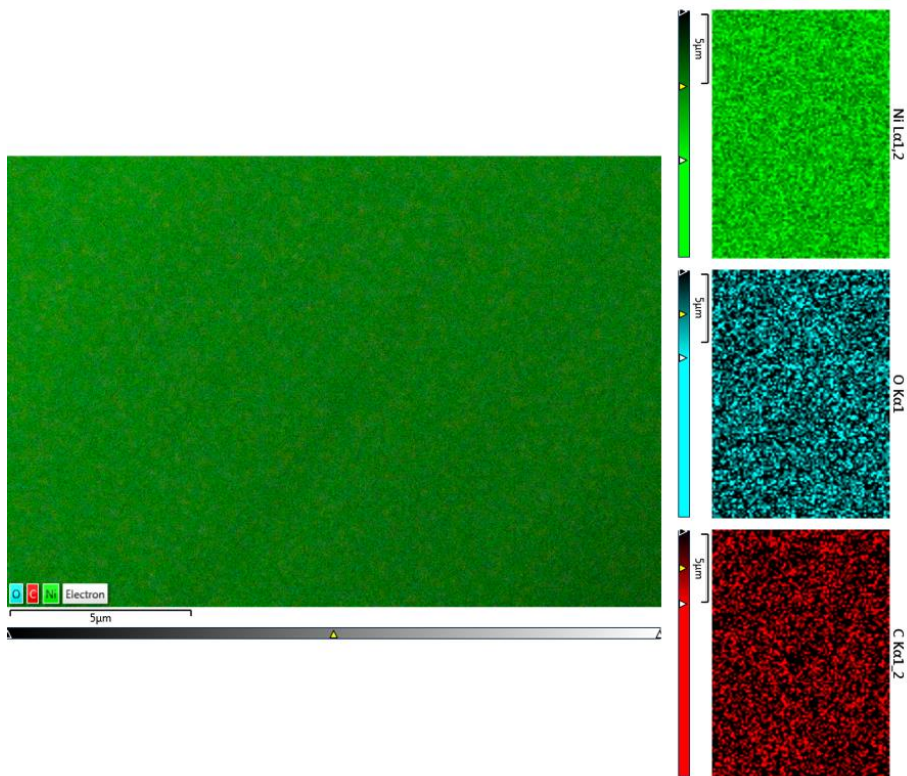
Şekil 3.70. T2 kodlu çözeltide gerçekleşen nikel kaplamanın SEM analizi ile tane boyutunun belirlenmesi

Şekil 3.70 incelendiğinde örnek bir nikel kaplamanın görünür bölgedeki tane boyutu skala üzerinde gösterilmiştir. Bunun sonucunda üretilen nikel kaplamaların nano boyutta gerçekleştiği söylenebilir. Ancak bu değerin net olarak tane boyutu olarak değerlendirmek doğru olmayabilir. Çünkü görseldeki tanelerin oluşumu nano boyuttaki daha küçük tanelerin birleşmesiyle oluşmaktadır. Bu sebeple tane boyutunu net olarak belirlemek için x ışını difraktometresi (XRD) sonuçları incelenecektir. Kaplama yüzeylerinin oldukça parlak ve ayna gibi olması yumuşak çelik yüzeyinde nanokaplamanın gerçekleştiğini açıklamaktadır.

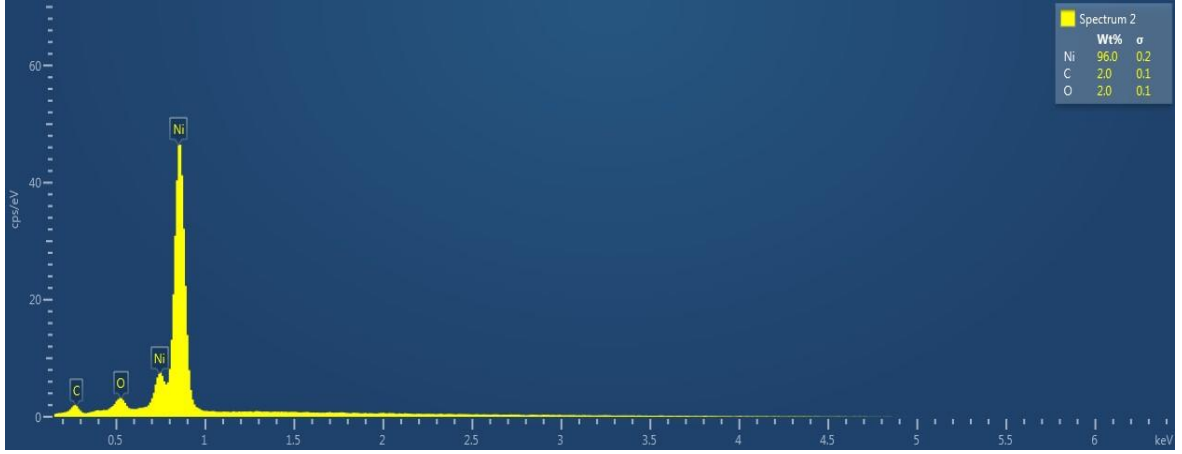


Şekil 3.71. T2 çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS analizi sonuçları

Şekil 3.71'deki EDS analizi sonuçlarına göre T2 çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın ağırlıkça ~%95,8'ini nikel oluşturmaktadır. Üretilen nikel kaplamanın EDS haritalama analiz görüntüleri Şekil 3.72'de verilmiştir.

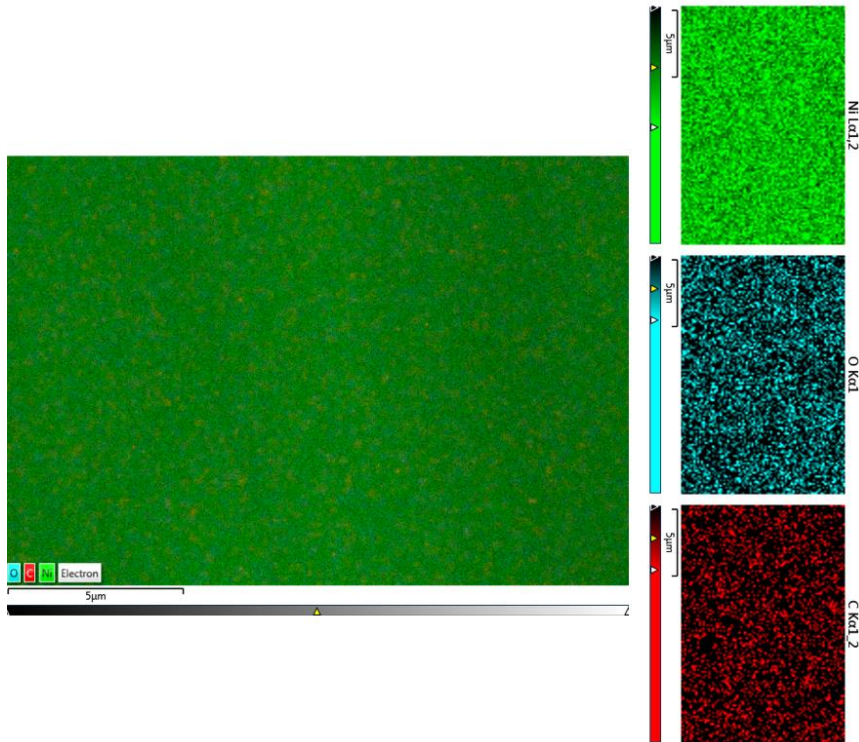


Şekil 3.72. T2 çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS haritalama görüntüsü

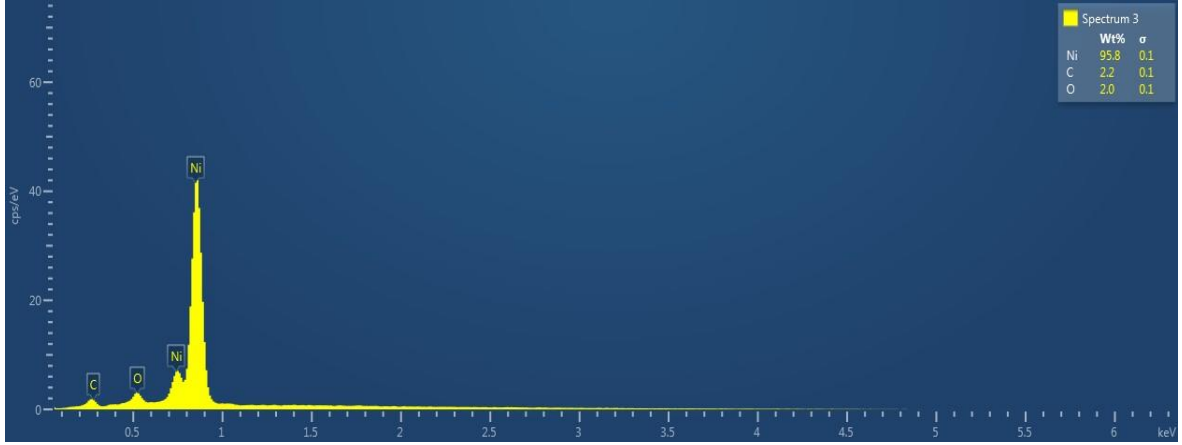


Şekil 3.73. T2P çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS analizi sonuçları

Şekil 3.73'teki EDS analizi sonuçlarına göre T2P çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın ağırlıkça ~%96'ını nikel oluşturmaktadır. Üretilen nikel kaplamanın EDS haritalama analiz görüntüleri Şekil 3.74'te verilmiştir.

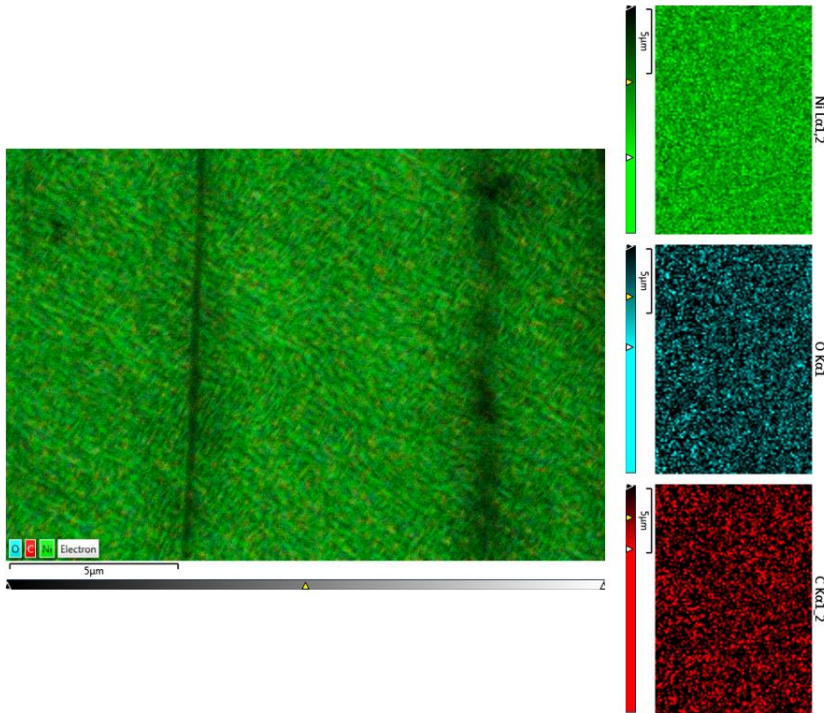


Şekil 3.74. T2P çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS haritalama görüntüsü

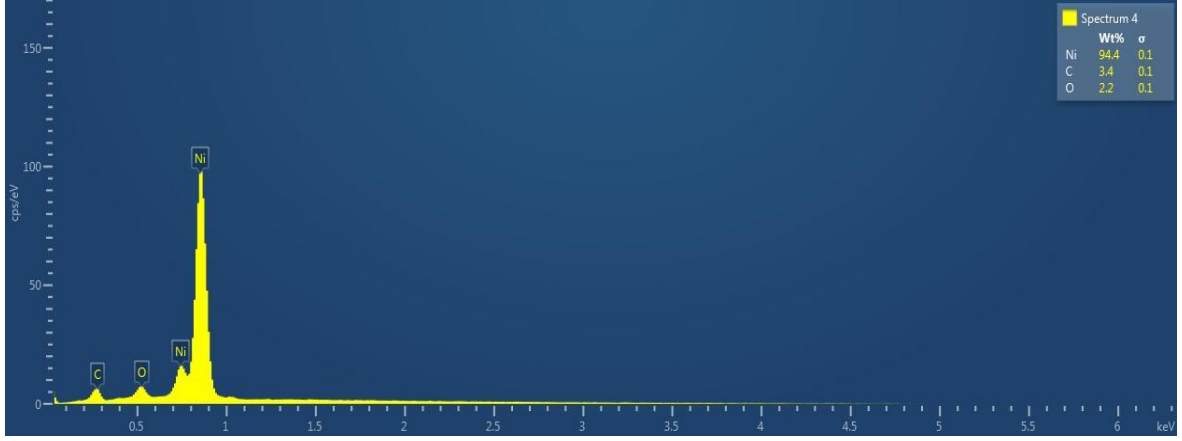


Şekil 3.75. T2S çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS analizi sonuçları

Şekil 3.75'teki EDS analizi sonuçlarına göre T2S çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın ağırlıkça ~%95,8'ini nikel oluşturmaktadır. Üretilen nikel kaplamanın EDS haritalama analiz görüntüleri Şekil 3.76'da verilmiştir.

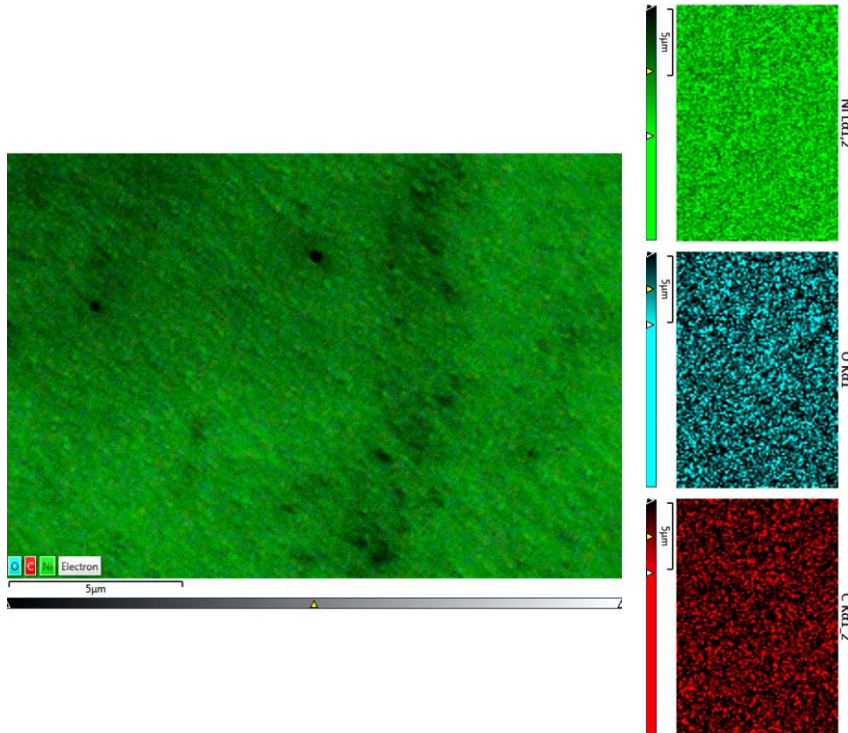


Şekil 3.76. T2S çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS haritalama görüntüsü



Şekil 3.77. T2N çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS analizi sonuçları

Şekil 3.77'deki EDS analizi sonuçlarına göre T2N çözeltisinde gerçekleşen kaplamanın ağırlıkça ~%94,4'ünü nikel oluşturmaktadır. Üretilen nikel kaplamanın EDS haritalama analiz görüntüleri Şekil 3.78'de verilmiştir.



Şekil 3.78. T2N çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın EDS haritalama görüntüsü

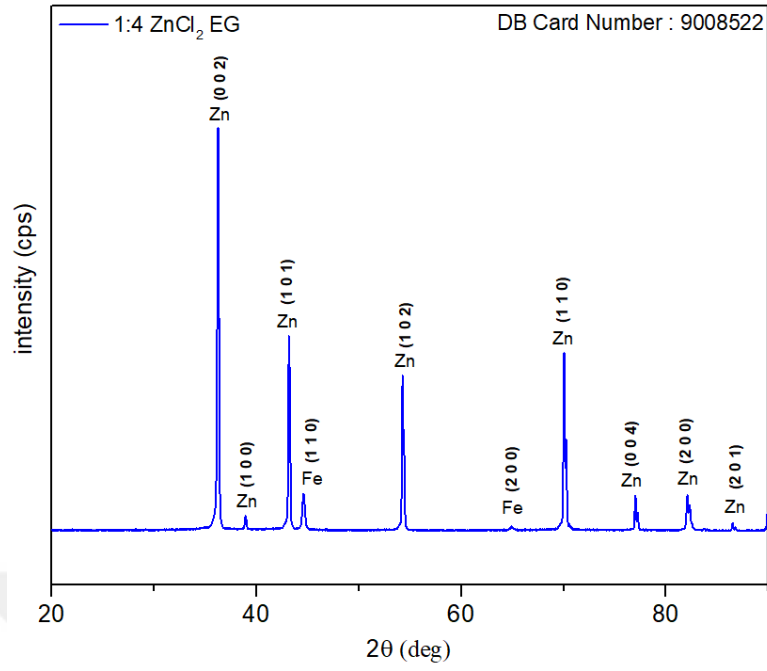
Tez çalışmasında üretilen çinko ve nikel kaplamaların SEM, EDS, EDS haritalama analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre kaplama yüzeyleri yüksek büyütme oranlarında incelenmiş, kaplamaların ağırlıkça oranları belirlenmiş ve yapıda bulunan tanelerin yüzey dağılımları verilmiştir. Çinko kaplamanın yüzey yapısında çinko taneleri net olarak gözlemlenirken, nikel kaplamaların yüzey yapısında bulunan nikel taneleri T2 ve T2P çözeltilerinde net olarak gözlemlenememiştir. Nikel tanelerinin çinko tanelerine göre net olarak gözlemlenememesinin sebebi nikel tane boyutlarının oldukça küçük olmasıdır. EDS analiz sonuçlarına göre nikel kaplamaların tümünde oksijenin ağırlıkça oranı ~%2 iken, T1 ve T1N çözeltilerinde gerçekleşen nikel kaplamada ise oksijenin ağırlıkça oranı ~%7-8 değerlerindedir. Oksijenin ağırlıkça oranının çinko kaplamalarda yüksek olması ve Zn yapısına bağlanmış olması yapıda ZnO oluşumunun meydana geldiğini açıklamaktadır. Bunun sebebi ise yapılan kaplama işlemlerinin ve kaplama analizlerinin atmosfere açık olarak gerçekleşmesinden kaynaklanabilir.

3.7. X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi Sonuçları

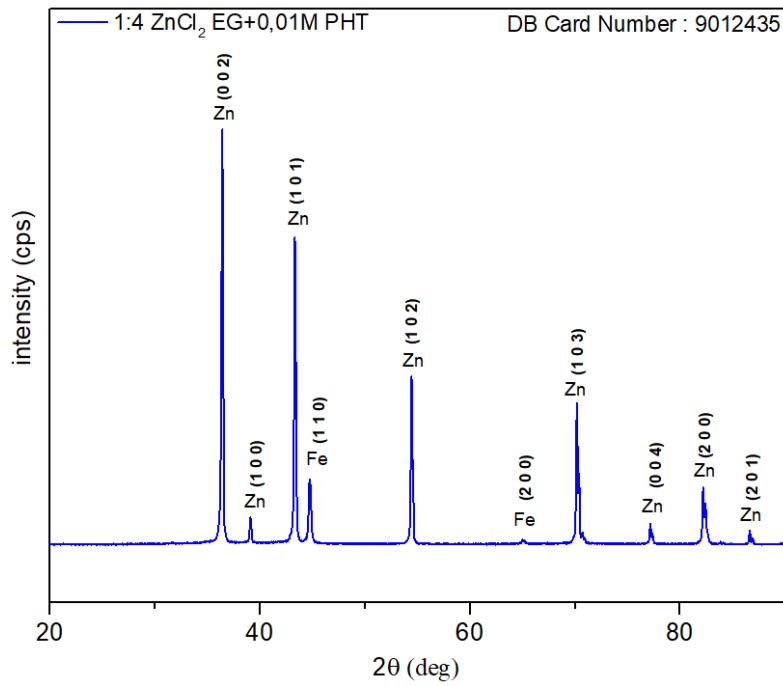
Tez çalışmasında üretilen çinko ve nikel kaplamaların moleküler ve atomik yapılarını belirlemek amacıyla x ışını difraktometresi (XRD) analizi yapılmıştır.

3.7.1. Çinko kaplamaların XRD analizi sonuçları

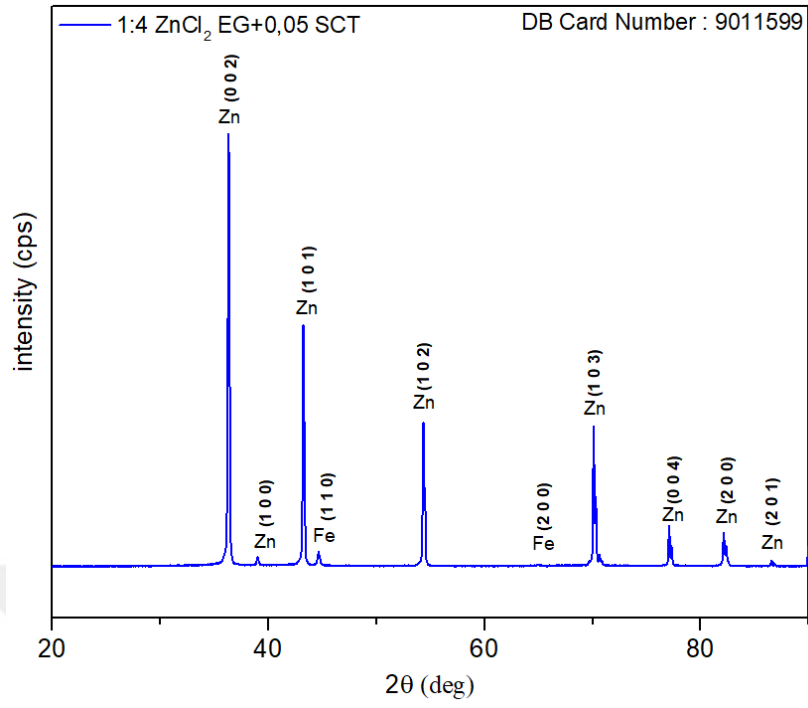
Tez çalışması süresince üretilen çinko kaplamaların XRD sonuçları verilmiştir.



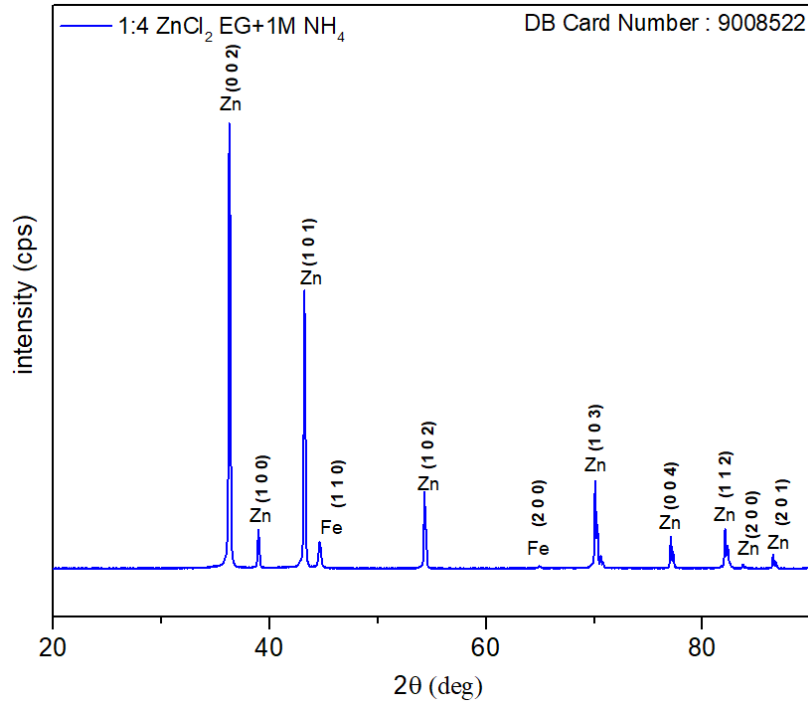
Şekil 3.79. T1 çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın XRD analizi sonuçları



Şekil 3.80. T1P çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın XRD analizi sonuçları



Şekil 3.81. T1S çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın XRD analizi sonuçları

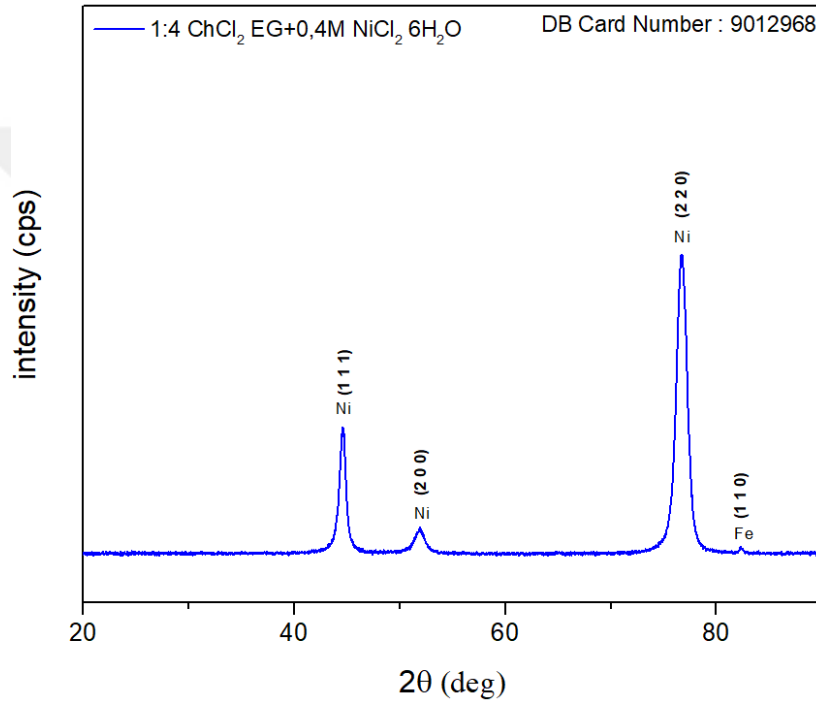


Şekil 3.82. T1N çözeltisinde gerçekleşen çinko kaplamanın XRD analizi sonuçları

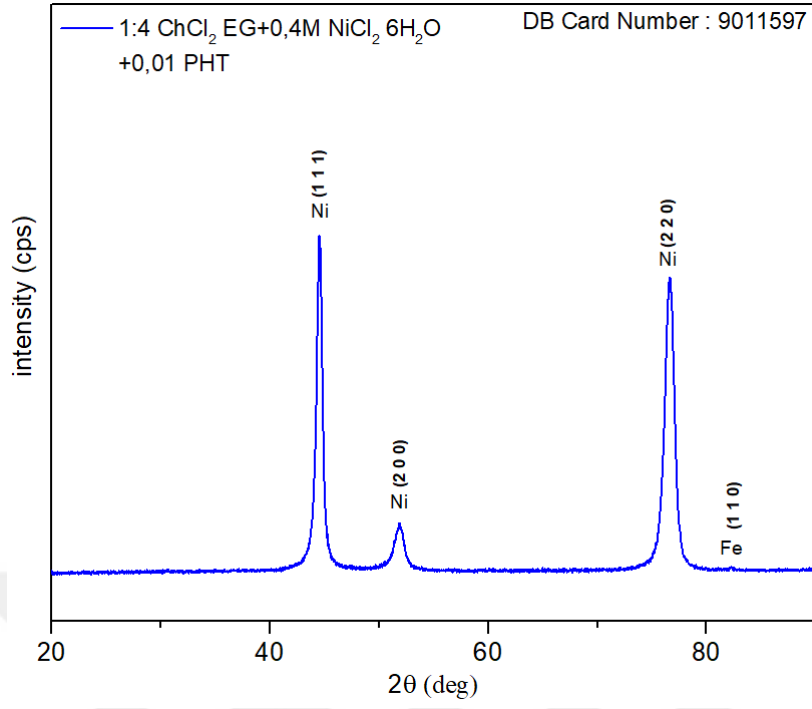
XRD sonuçları istenen çinko kaplamanın elde edildiğini doğrulamaktadır. XRD sonuçlarına göre Zn piklerinin bulunduğu dereceler Rigaku MiniFlex 600 cihazının kütüphanesi ile eşleşmektedir. Fe pikleri ise altlık malzeme olarak kullanılan yumuşak çeliği ifade etmektedir.

3.7.2. Nikel kaplamaların XRD analizi sonuçları

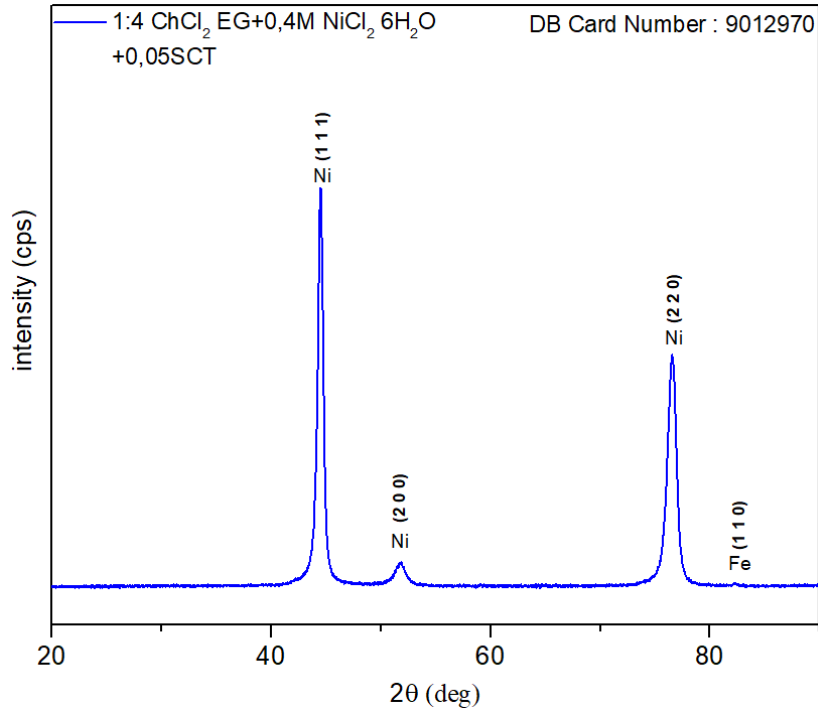
Tez çalışması süresince üretilen nikel kaplamaların XRD sonuçları verilmiştir.



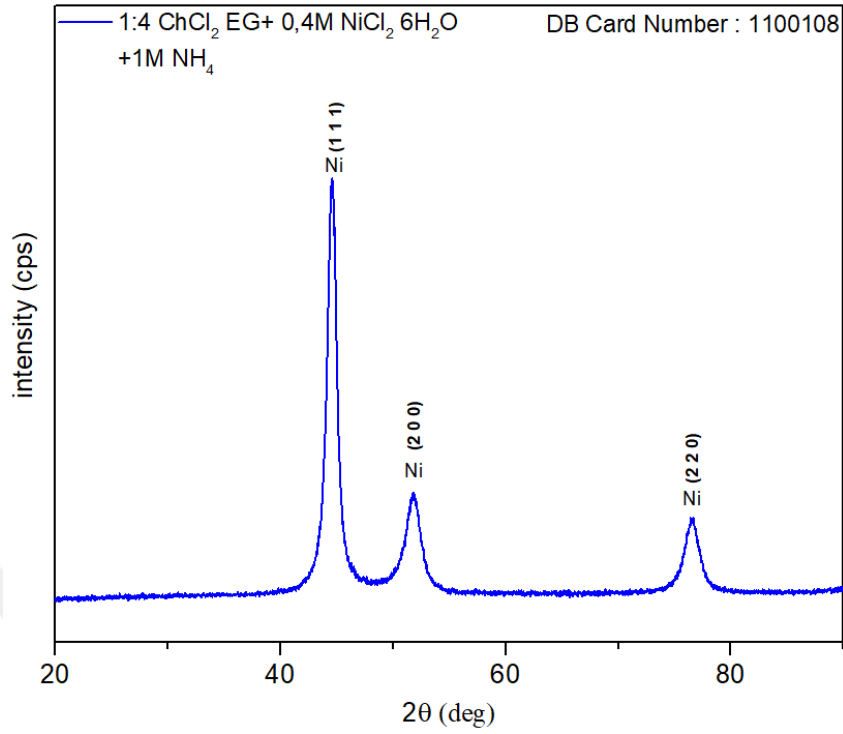
Şekil 3.83. T2 çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın XRD analizi sonuçları



Şekil 3.84. T2P çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın XRD analizi sonuçları



Şekil 3.85. T2S çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın XRD analizi sonuçları



Şekil 3.86. T2N çözeltisinde gerçekleşen nikel kaplamanın XRD analizi sonuçları

XRD sonuçları istenen nikel kaplamanın elde edildiğini doğrulamaktadır. XRD sonuçlarına göre Ni piklerinin bulunduğu dereceler Rigaku MiniFlex 600 cihazının kütüphanesi ile eşleşmektedir. Fe pikleri ise altlık malzeme olarak kullanılan yumuşak çeliği ifade etmektedir. Üretilen kaplamaların tane boyutları XRD sonuçlarına göre denklem 1.3'teki Scherrer formülüne göre hesaplanmıştır. Nikel ve çinko kaplamalar için ortalama tane boyutları Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Çinko ve nikel kaplamaların Scherrer formülü kullanılarak belirlenen tane boyutu sonuçları

Nikel Kaplamalar		Çinko Kaplamalar	
Kaplama Kodları	Tane boyutu (nm)	Kaplama Kodları	Tane boyutu (nm)
T1	9,33	T2	66,25
T1P	10,85	T2P	61,48
T1S	11,81	T2S	67,14
T1N	6,85	T2N	67,65

Tablo 3.4 incelendiğinde katkı maddelerinin kaplamalar üzerindeki tane boyutuna etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Nikel kaplamalar için potasyum hidrojen tartarat (PHT) ve sodyum sitrat tribazik (SCT) katkı maddelerinin saf nikel kaplamaya göre Ni tane boyutunu arttırdığı görülmüştür. Amonyum klorür (NH_4Cl) katkı maddesi ise Ni tane boyutunu 9,33 nm değerinden 6,85 nm değerine düşürmüştür. Çinko kaplamalar için ise sodyum sitrat tribazik (SCT) ve amonyum klorür (NH_4Cl) katkı maddelerinin saf çinko kaplamaya göre Zn tane boyutunu arttırdığı, potasyum hidrojen tartarat (PHT) katkı maddesi ise Zn tane boyutunu 66,25 nm değerinden 61,48 nm değerine düşürdüğü görülmüştür. Çinko kaplamalar optik mikroskop ve SEM ile incelendiğinde tane boyutları mikrometre değerinde çıkmaktadır. XRD sonuçlarına göre tane boyutunun nanometre değerinde çıktığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi mikrometre boyutundaki tanelerin oluşumu için nanometre mertebesindeki kristal fazların birleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden katkı maddelerinin genel kristal fazı tane boyutuna etkisi XRD sonuçlarına göre Debye Scherrer formülü ile hesaplanarak incelenmiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında DES içerisinde çinko ve nikel elementlerinin elektrokimyasal kaplaması yumuşak çelik üzerine yapılmıştır. Aynı zamanda derin ötektik sıvılara eklenen potasyum hidrojen tartarat (PHT), sodyum sitrat tribazik (SCT) ve amonyum klorür (NH_4Cl) katkı maddelerinin elektrokimyasal kaplama üzerine etkisi incelenmiştir. İlk olarak literatür çalışmaları ve deneysel çalışmalar sonucunda T1 ve T2 koduyla iki ana DES belirlenmiştir. T1 çözeltisi $\frac{1}{4}$ oranında ZnCl_2/EG kimyasallarından oluşurken; T2 çözeltisi $\frac{1}{4}$ oranında ChCl/EG 0,4M nikel klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kimyasalları ile üretilmiştir. Üretilen iki ana DES'e üçer adet katkı maddeleri eklenerek tez çalışmasında toplamda sekiz adet DES ile çalışmalar devam etmiştir. Üretilen DES'lerin iletkenlik, pH ve potansiyel davranışları incelenmiştir. DES'lerin iletkenlik ölçümleri 55 °C ve 60°C'de gerçekleştirilmiştir. İletkenlik ölçüm sonuçlarına göre ise PHT ve SCT katkı maddelerin ana DES'lerin iletkenlik değerini düşürürken, NH_4Cl katkı maddesi ise ana DES'in iletkenliğini arttırmıştır. pH ölçüm sonuçlarında ise PHT ve NH_4Cl katkı maddeleri pH değerini düşürürken, SCT katkı maddesinin pH değerini arttırdığı görülmüştür. Elektrokimyasal olarak DES'lerin potansiyel davranışlarını incelemede dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri belirlenmiştir. İndirgenme potansiyelleri belirlenen DES çözeltilerine kronoamperometri tekniği kullanarak birikimin olup olmadığı incelenmiştir. Fiziksel ve potansiyel özellikleri incelenen DES'ler daha sonra kaplama aşamasına geçmiştir. DC güç kaynağı vasıtasıyla yumuşak çelik yüzey üzerine miliamper mertebesinde akım uygulayarak sekiz adet kaplama yapılmıştır. Üretilen çinko ve nikel kaplamaların kalınlık, pürüzlülük, sertlik, SEM, EDS ve XRD analizleri yapılmıştır.

Yapılan analizler ve karakterizasyonlar sonucunda katkı maddelerinin saf kaplamalar üzerine etkisinin olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Yapılan kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü sonuçlarına göre çinko kaplama için NH_4Cl katkı maddesi dikkat çekmiştir. Bunun sebebi saf çinko kaplamaya oranla kaplama kalınlığını en az iki kat arttırmış olmasıdır. Kaplama kalınlığını arttırmasına rağmen yüzey pürüzlülüğünü de ~2 kat arttırdığı söylenebilir. Nikel kaplama için ise PHT ve SCT katkı maddelerinin saf nikel kaplamaya kıyasla pürüzlülüğü azalttığı görülmektedir. NH_4Cl katkı maddesinde ise çinko kaplamada gösterdiği etkiye benzer olarak kaplama kalınlığını arttırdığı aynı zamanda yüzey pürüzlülüğünü de arttırdığı görülmektedir. Sertlik ölçümleri sonrasında ise kaplamalarda

kullanılan tüm katkı maddelerinin saf çinko ve nikel kaplamaların sertliğini arttırdığı görülmektedir. Ancak saf nikel ve çinko kaplamaların sertliğini arttırma konusunda en dikkat çekici katkı maddesi NH_4Cl 'dir. Bunun sebebi saf çinko kaplamanın sertliğini ~1,63 kat, saf nikel kaplamanın sertliğini ise ~2,21 kat arttırmasıdır. T2N çözeltisi içerisinde gerçekleşen ve yaklaşık 622,46 Hv sertlik değerine sahip kaplama tez çalışmasında ölçülen en yüksek sertlik değerine sahip kaplamadır. Aynı zamanda NH_4Cl katkılı olan bu kaplama yumuşak çeliğin sertliğini ~4,41 kat arttırdığı belirlenmiştir. SEM analiz sonuçlarına göre çinko ve nikel tanelerinin yüksek yakınlaştırma oranlarında büyütülmüş görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde çinko tanelerinin boyutu mikrometre seviyesinde iken nikel tanelerinin boyutu nanometre seviyesinde olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda ise nikel kaplamanın bir nanokaplama olarak nitelendirilebileceği söylenebilir. Yüzeyinin ayna görünümünde ve oldukça parlak olması da nikel tanelerinin oldukça küçük olduğunu açıklayabilir. Aynı zamanda çinko kaplama için Şekil 3.60 a. ve Şekil 3.60 b. nikel kaplama için Şekil 3.69 c. ve Şekil 3.69 d. görüntüleri incelendiğinde farklı katkı maddelerinin tane yönelmelerini değiştirdiği de görülmektedir. EDS analizi sonuçlarında ise çinko ve nikel kaplamaların ağırlıkça oranları belirlenmiştir. Bu değer çinko ve nikel için %85'in altına düşmediği görülmüştür. EDS haritalama yöntemleri incelendiğinde ise özellikle çinko kaplamalarda çinko tanelerine bağlanmış oksijenin varlığı belirlenmiştir. Bunun sonucunda ise ZnO oluşumunun meydana geldiği söylenebilir. ZnO oluşumu, kaplamanın üretim ve karakterizasyon işlemlerinin açık atmosfer koşullarında gerçekleşmesinden dolayı oluştuğu söylenebilir. XRD analizinde ise çinko kaplama için Zn ve Fe piklerinin oluştuğu görülmüştür. Zn pikleri Rigaku MiniFlex 600 cihazının kütüphanesinde var olan Zn pikleri ile örtüşmektedir. Nikel kaplama için ise Ni ve Fe piklerinin oluşumu görülmüştür. Ni piklerinin de Rigaku MiniFlex 600 cihazında var olan Ni pikleri ile örtüştüğü görülmüştür. Zn ve Ni analizi sonucunda ortaya çıkan Fe piki ise yumuşak çelik altlığı temsil etmektedir. XRD analizi sonuçlarına göre çinko ve nikel kaplamalar için tane boyutu hesaplanmıştır. Çinko kaplamalar için PHT ve SCT katkı maddelerinin tane boyutunu arttırdığı, NH_4Cl katkı maddesinin ise tane boyutunu azalttığı görülmüştür. Nikel kaplamalar için ise NH_4Cl ve SCT katkı maddelerinin tane boyutunu arttırdığı, PHT katkı maddesinin ise tane boyutunu azalttığı görülmüştür.

Sonuç olarak bu tez çalışması sonucunda farklı katkı kimyasallarının saf çinko ve nikel kaplamaların morfolojik ve kristalografik özelliklerini etkilediği aynı zamanda DES'lerin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini etkilediği söylenebilir. Üretilen

kaplamaların mekanik ve yüzey morfolojik özellikleri; farklı DES'lerin hazırlanması, farklı katkı maddelerinin kullanılması, kaplama parametrelerinin değiştirilmesi, ısıtma işlem uygulanması ve farklı teknikler kullanılmasına bağlı olarak daha da geliştirilebilir.



5. KAYNAKÇALAR

- Abbott, A. P.**, 2004. Application of Hole Theory to the Viscosity of Ionic and Molecular Liquids. *ChemPhysChem*, 5(8):1242–1246.
- Abbott, A. P., Alabdullah, S. S. M., Al-Murshedi, A. Y. M., Ryder, K. S.**, 2018. Brønsted acidity in deep eutectic solvents and ionic liquids. *Faraday Discussions*, 206:365–377.
- Abbott, A. P., Ballantyne, A., Harris, R. C., Juma, J. A., Ryder, K. S.**, 2015. A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta*, 176:718–726.
- Abbott, A. P., Barron, J. C., Frisch, G., Gurman, S., Ryder, K. S., Fernando Silva, A.**, 2011. Double layer effects on metal nucleation in deep eutectic solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(21):10224–10231.
- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K.**, 2004. Ionic liquids in biotransformations and organocatalysis: solvents and beyond. *Journal of the American Chemical Society*, 126:9142-9147.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., Tambyrajah, V.**, 2003. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 0(1):70–71.
- Abbott, A. P., el Ttaib, K., Ryder, K. S., Smith, E. L.**, 2013. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. *The International Journal of surface engineering and coating*, 86(4):234–240.
- Abbott, A. P., Frisch, G., Ryder, K. S.**, 2013. Electroplating Using Ionic Liquids. *Annual Reviews*, 43: 335–358.
- Abbott, A. P., Harris, R. C., Ryder, K. S.**, 2007. Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(18):4910–4913.

- Alesary, H. F.**, 2017. Influence of Additives on Electrodeposition of Metals from Deep Eutectic Solvents. PhD thesis, University of Leichester, Leichester, 3-42s.
- Alesary, H. F., Cihangir, S., Ballantyne, A. D., Harris, R. C., Weston, D. P., Abbott, A. P., Ryder, K. S.**, 2019. Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent. *Electrochimica Acta*, 304,:118–130.
- Aydar, S.**, 2019. Modifiye karbon pasta elektrotlar kullanılarak bazı kozmetik ürünlerde kullanılan maddelerin voltametrik tayini. Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 8-13s.
- Azam, M.**, 2012. The electrochemistry of Ag in deep eutectic solvents. PhD thesis, University of Leichester, 100-178s.
- Baldwin, K. R., Smith, C. J. E.**, 2017. Advances in Replacements for Cadmium Plating in Aerospace Applications.74(6):202–209.
- Barron, J. C.**, 2009. The Electrochemistry of Zn in Deep Eutectic Solvents. PhD thesis, University of Leicester, Leicester, 2-108s.
- Boto, K.**, 1975. Organic additives in zinc electroplating. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 3(2):77–95.
- Chapman, D. L.**, 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh and Dublin philosophical magazine and journal of science*, 25:475-481.
- Chunming, C., Jingwen, R., Qiunan, Y.**, 2009. Preparation of mesoporous titania particles using ionic liquid dissolving starch as templates. *Rare Metals*, 28(5):434-438.
- Cihangir, S.**, 2013. Recovery of metals from mixed metal solutions. MSc thesis, University of Leichester, Leichester, 7-23s.
- Cihangir, S.**, 2018. Powder pulse plating. PhD thesis, University of Leichester, Leichester, 40-48s.

- Cura, B.**, 2015. Aktif karbon ve grafen esaslı süperkapasitörlerin farklı deşarj akımı ve iyon türlerindeki elektrolitler ile gösterdiği performans değişimleri. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 43-46.
- Dawib, Y.**, 2013. Organic Corrosion Inhibitors: Factors that affect the inhibition efficiency of organic molecules. Missouri : Missouri S&T Coatings Institute, Department of Chemistry.
- Delahay, P., Trachtenberg, I.** 1958. Adsorption Kinetics and Electrode Processes. II. Journal of the American Chemical Society, 80(9):2094–2100.
- Earle, M., Seddon K.**, 2000. Ionic liquids. Green solvents for the future. Pure Appl. Chem, 72(7):1391–1398.
- Endres, F., Abbott, A., MacFarlane, D.**, 2008. Electrodeposition from ionic liquids. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-387.
- Fehér, E., Major, B., Belafi-Bako, K., Gubicza, L.**, 2009. Semi-continuous enzymatic production and membrane assisted separation of isoamyl acetate in alcohol ionic liquid biphasic system. Desalination, 241: 8-13.
- Fickett, A. P.**, 1973. Electrochemical systems, John S. Newman, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey(1973). AIChE Journal, 19(4):879–879.
- Galiński, M., Lewandowski, A., Stepniak, I.**, 2006. Ionic liquids as electrolytes. Electrochimica Acta, 51(26):5567–5580.
- Ghareh Bagh, F. S., Shahbaz, K., Mjalli, F. S., AlNashef, I. M., Hashim, M. A.**, 2013. Electrical conductivity of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: measurements and artificial intelligence-based prediction. Fluid Phase Equilib, 356:30–37.
- Gorbunova, K. M., Sutiagina, A. A.**, 1965. The role of chemical surface transformations in metal electrocrystallization. Electrochimica Acta, 10(3):367–373.

- Gouy, M.**, 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl*, 9:457-467.
- Gu, C. D., Tu, J. P.**, 2011. Thermochromic behavior of chloro-nickel(II) in deep eutectic solvents and their application in thermochromic composite films. *RSC Advances*, 1(7):1220–1227.
- Guerfi, A., Dontigny, M., Charest, P., Petitclerc, M., Lagace, M., Vijh, A., Zaghbi, K.**, 2010. Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *J. Power Sources*, 195:845–852.
- Guo, J., Sun, A., Chen, X., Wang, C., & Manivannan, A.**, 2011. Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 56(11):3981–3987.
- Güngör, G, T.**, 2022. Farklı Seramik Parçacıkların AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çelik Üzerine Elektrokimyasal Yöntem ile Kaplanabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Han, D., Row, K. H.**, 2010. Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology. *Molecules* 2010, Vol. 15, Pages 2405-2426, 15(4):2405–2426.
- Hillman, A. R., Unal, A., Cihangir, S., Yavuz, A., Ryder, K.**, 2022. Nanogravimetric Monitoring of Electrochemically Driven Fluoride Ion Extraction from Water By Aniline-Based Copolymer Films. *ECS Meeting Abstracts*, MA2022-01(45):1909.
- Hoar, T. P.**, 2017. Bright Metal Surfaces and a Theory of Bright Plating. *The International Journal of Surface Engineering and Coating*, 29(1):302–316.
- Jain N, Kumar A., Chauhan S.**, 2005. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61:1015–1060.
- John Enemona, O., Daniel, E. C., Franklin Lekara, S., Alewo Opuada, A., Momohjimoh Onimisi, A.**, 2022. Emerging Applications of Deep Eutectic

Solvents in Applied Sciences: a Review. African Scholars Journal of Science Innovation & Tech. Research, 24:9.

Juma, J. A., 2016. The effect of organic additives in electrodeposition of Co from Deep Eutectic Solvents.

Juma, J. A., Ismail, H. K., Karim, W. O., Salih, S. J., 2021. High quality mirror finish fabrication of nickel electrodeposited using hydantoin from a mixture of choline chloride-ethylene glycol. Arabian Journal of Chemistry, 14(3).

Kaftan, M. A., 2006. Çelik yapılarda korozyon oluşumu ve korozyondan korunma yöntemlerinin maliyet açısından karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 24s.

Kanani, N., 2004. Electroplating: basic principles, processes and practice. Elsevier Science, Amsterdam, 55-137s.

Kardos, O., 1973. Current distribution on microprofiles. The 14th William Blum Lecture Present at the 60th AES Annual Convention in Minneapolis Minnesota, June 18.

Karim, W. O., 2016. Anodic dissolution of metals in ionic liquids. Doktora tezi, Leicester Üniversitesi.

Kerby, R., Jackson, H., 1978. Metallurgical Society of CIM Annual, 125-131.

Keskin, S., 2006. Cleaning of contaminated soils using ionic liquids and supercritical carbon dioxide. Yüksek Lisans tezi, Boğaziçi University, 41s.

Koppel, I. A., Burk, P., Koppel, I., Leito, I., Sonoda, T., Mishima, M., 2000. Gas-Phase Acidities of Some Neutral Brønsted Superacids: A DFT and ab Initio Study. *Journal of the American Chemical Society*, 122(21): 5114–5124.

König, U., Sessler, B., 2008. Ionic liquids in plating industry: Opportunities and challenges. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 86(4):183–188.

- Krauss, C. J.** 2014. Cathode deposit control in lead electrorefining. JOM 1976 28:11, 28(11), 4–9.
- Legrand, L., Tranchant, A., Messina, R.,** 1994. Behaviour of aluminium as anode in dimethylsulfone-based electrolytes. *Electrochimica Acta*, 39(10):1427–1431.
- Leisch, M., Rendulic, K.,** 1984. Replica symmetry breaking and the nature of the spin glass phase. *Le Journal de Physique Colloques*, 45:843-854.
- Li, Q., Lu, H., Cui, J., An, M., Li, D.,** 2016. Electrodeposition of nanocrystalline zinc on steel for enhanced resistance to corrosive wear. *Surface and Coating Technology*, , 304:567–573.
- Martyak, N. M., Seefeldt, R.,** 2004. Additive-effects during plating in acid tin methanesulfonate electrolytes. *Electrochimica Acta*, 49(25):4303–4311.
- Oniciu, L., Mureşan, L.,** 1991. Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21(7):565–574.
- Otani, T., Nagata M., Fukunaka Y., Homma, T.,** 2016. Morphological evolution of mossy structures during the electrodeposition of zinc from an alkaline zincate solution. *Electrochim. Acta*, 206:366–373.
- Paunovic, M., Schlesinger, M., Snyder, D. D.,** 2014. *Modern Electroplating*. University of Windsor, Windsor Ontario, Canada.
- Peled, E., Gileadi, E.,** 1976. The Electrodeposition of Aluminum from Aromatic Hydrocarbon: I . Composition of Baths and the Effect of Additives. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(1): 15–19.
- Randles, J., Delahay, P., Tobias, C.,** 1963. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. 3th Electrochemistry Interscience Publishers, New York, June.

- Raub, N. E., Knbdler, A., Stabyer, M.,** 1964.6th International Metal Finishing Conference, London.
- Reddy, A.,** 1963. Preferred orientations in nickel electro-deposits: I. The mechanism of development of textures in nickel electro-deposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 6:141-152.
- Roth, C. C., Leidheiser, H.,** 1953 *Journal of the Electrochemical Society*, 100:553-565.
- Sadeghi, A.,** 2016. Microstructure evolution and strengthening mechanism in Ni-based composite coatings. *Doktora Tezi, Chemnitz Teknoloji Üniversitesi, Almanya*, 17s.
- Saravanan, G., Heera, T. R.,** 2017. Ionic liquids: as a solvent for electrodeposition of metals and energy conversions. *International Journal of Renewable Energy and Its Commercialization*, 3(2): 19–38.
- Saubestre, E.,**1958. The Chemistry of bright Nickel plating solutions, *Plating*. 45 :1219-1227.
- Shahbaz, K., Bagh, F. S. G., Mjalli, F. S., AlNashef, I. M., Hashim, M. A.,** 2013. Prediction of refractive index and density of deep eutectic solvents using atomic contributions. *Fluid Phase Equilibria*, 354:304–311.
- Shahbaz, K., Baroutian, S., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., AlNashef, I. M.,** 2012. Prediction of glycerol removal from biodiesel using ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents using artificial intelligence techniques. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 118:193–199.
- Shen, M., Zhang, Y., Chen, K., Che, S., Yao, J., Li, H.,** 2017. Ionicity of Protic Ionic Liquid: Quantitative Measurement by Spectroscopic Methods. *Journal of Physical Chemistry B*, 121(6):1372–1376.

- Silva, F., Martins, A.,** 1998. Surface reconstruction of gold single crystals: electrochemical evidence of the effect of adsorbed anions and influence of steps and terraces. *Electrochimica Acta*, 44(6–7): 919–929.
- Smedley, S.I.,** 1980. Ionic Conductivity in Low-Temperature Molten Salts and Concentrated Solutions. *The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids*, 75-100.
- Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S.,** 2014. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21):11060–11082.
- Smith, C. J. E.,** 1995. Advances in protective coatings and processes for aerospace applications. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 67(5):13–16.
- Snowden, R. C.,** 1907. *J.Phys. Chem*, 11:369.
- Suna, J., Macfarlane, D. R., Forsytha, M.,** 2003. A new family of ionic liquids based on the 1-alkyl-2-methyl pyrrolinium cation. *Electrochimica Acta*, 48 (12): 1707-1711.
- Telli, E.,** 2011. Nikel çinko kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisinin araştırılması. Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 26-36s.
- Turner, D. R., Johnson, G. R.,** 1962. The Effect of Some Addition Agents on the Kinetics of Copper Electrodeposition from a Sulfate Solution. *Journal of Electrochemical Society*, 109 (9):798-804.
- URL-1,** 2006. <https://www.scribd.com/document/367436683/Elektrolitik-Kaplama>. Elektrolitik Kaplama. 2006.
- URL-2,**
2022.www.purdue.edu/ehps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html. Scanning Electron Microscope-Radiological and Environmental Management. 29 Kasım 2022.

- URL-3,** 2017. <https://www.kuark.org/2017/04/taramali-elektron-mikroskobu-sem-eds-analizi/>. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) - EDS Analizi. 19 Nisan 2017.
- URL-4,** 2022. <https://www.scimed.co.uk/education/what-is-x-ray-diffraction-xrd/> What is X-Ray Diffraction (XRD). 1 December 2022.
- URL-5,** 2022. <https://www.biologic.net/topics/what-is-a-potentiostat-how-potentiostats-work-and-their-use-in-science-and-industry/>. How potentiostats work and their use in Science & Industry (Electrochemistry Basics Series). 8 December 2022.
- URL-6,** 2022. <https://kaiweets.com/blogs/news/what-is-dc-power-supply>. What is DC Power Supply. 2 September 2022.
- URL-7,** 2022. https://en.wikipedia.org/wiki/Optical_microscope. Optical microscope. 1 December 2022.
- URL-8,** 2022. https://en.wikipedia.org/wiki/Electrical_conductivity_meter. Electrical conductivity meter. 8 December 2022.
- URL-9,** 2021. <https://atlas-scientific.com/blog/how-does-a-ph-probe-work/>. How Does A pH Probe Work?. 18 October 2021.
- URL-10,** 2021. <https://www.bereketkimya.com/urun/tr/657>. Tri-Sodyum Sitrat Dihidrat % 99. 07 Temmuz 2021.
- URL-11,** 2020. <https://www.kimyaborsasi.com.tr>. Krem Tartar (Potasyum Bi Tartarat). 1 Nisan 2020.
- URL-12,** 2022. <https://techiescientist.com>. Is NH_4^+ an Acid or Base?. 28 November 2022.
- Walden, P.,** 1914. Bulletin of the Imperial Academy of Science St. Petersburg, 8:405.

- Wang, J.**, 2000, Analytical Electrochemistry. 3th John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, April 2000.
- Wang, J., Gabe, D. R., Hart, A. C., Crouch, P. C.**, 2013. The chemistry of nickel electroplating solutions. The International Journal of Surface Engineering and Coating, 91(1): 4–10.
- Wasserscheid, P., Welton, T.**, 2008. Ionic Liquids in Synthesis: Second Edition. Ionic Liquids in Synthesis: Second Edition, 1:1–721.
- Watson, S. A., Edwards, J.**, 1957. An Investigation of the Mechanism of Leveling in Electrodeposition, Trans. Inst. Metal Finishing, 34:167.
- Weil, R., Paquin, R.**, 1960. The Relationship between Brightness and Structure in Electroplated Nickel. Journal of The Electrochemical Society, 107(2):87.
- Welton, T.**, 1999. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. Chemical Reviews, 99(8):2071–2083.
- Xue BF., Wang HX., Hu YS., Li H., Wang ZX., Meng QB., Huang XJ., Sato, O., Chen LQ., Fujishima A.**, 2004. An alternative ionic liquid based electrolyte for dye-sensitized solar cells. Photochem. Photobiol. Sci, 3:918–919.
- Yang, H., Guo, X., Birbilis, N., Wu, G., Ding, W.**, 2011. Tailoring Nickel Coatings Via Electrodeposition from a Eutectic-Based Ionic Liquid Doped with Nicotinic Acid. Appl. Surf. Science, 257:9094-9102.
- Zhang, Q., de Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jérôme, F.**, 2012. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. Chemical Society Reviews, 41(21):7108–7146.
- Zhang, Q., Wang, Q., Zhang, S., Lu, X., Zhang, X.**, 2016. Electrodeposition in Ionic Liquids. ChemPhysChem, 17(3):335–351.